Veröffentlichungen

aus dem Gebiete des

Militär-Sanitätswesens.

Herausgegeben

von der

Medizinal-Abteilung

des

Königlich Preussischen Kriegsministeriums.

Heft 38.

Arbeiten aus den hygienisch-chemischen Untersuchungsstellen.

Zusammengestellt

in der

Medizinal-Abteilung des Königlich Preussischen Kriegsministeriums.

II. Teil.

Berlin 1908.
Verlag von August Hirschwald.
NW. Unter den Linden 68.

Veröffentlichungen

aus dem Gebiete des

Militär-Sanitätswesens.

Herausgegeben

von der

Medizinal-Abteilung

des

Königlich Preussischen Kriegsministeriums.

Heft 38.

Arbeiten aus den hygienisch-chemischen Untersuchungsstellen.

Zusammengestellt

in der

Medizinal-Abteilung des Königlich Preussischen Kriegsministeriums.

II. Teil.

Berlin 1908.

Verlag von August Hirschwald.

NW. Unter den Linden 68.

Arbeiten

aus den

hygienisch-chemischen Untersuchungsstellen.

Zusammengestellt

in der

Medizinal-Abteilung

des

Königlich Preussischen Kriegsministeriums.

II. Teil.

Berlin 1908.

Verlag von August Hirschwald.

NW. Unter den Linden 68.

Inhaltsverzeichnis.

I.

Aus dem hygienisch-chemischen Laboratorium der
Kaiser Wilhelms-Akademie.

Ueber Untersuchungen von Zitronensäften.

Von

Oberstabsapotheker Dr. G. Devin.

In den letzten Jahren hatte das Laboratorium häufiger Untersuchungen von Zitronensäften auszuführen mit dem Ergebnis, daß die Säfte verschiedentlich wegen eines Gehalts an Frischhaltungsmitteln, dann aber auch wegen eines zu geringen Gehalts an Zitronensäure den Lieferungsbedingungen nicht entsprachen. Diese Untersuchungsergebnisse gaben dazu Veranlassung, auf diesem Gebiete weitere Versuche nach verschiedenen Richtungen hin anzustellen. Neben den zur Untersuchung eingesandten Proben wurden auch Säfte aus hiesigen Geschäften entnommen und untersucht. Außer der chemischen Untersuchung wurden die Säfte regelmäßig einer Sinnesprüfung unterzogen. Dabei ergab sich, daß die Handelssäfte häufig einen dem natürlichen Zitronensafte nicht zukommenden Beigeschmack zeigten und daß verschiedene Proben eine tiefbraune Farbe neben mehr oder minder erheblichen Bodensätzen hatten. Als Frischhaltungsmittel wurden Alkohol, Ameisensäure und Salizylsäure gefunden, bei einigen Säften auch Alkohol neben Salizylsäure. Andere Handelssäfte waren gefärbt und hatten Zusätze von Zitronensäure erhalten. Da der Zusatz von Frischhaltungsmitteln nach Angabe der Hersteller unentbehrlich sein sollte, um dem Safte die erforderliche Haltbarkeit zu verleihen, so wurden Versuche darüber angestellt, ob es nicht möglich sei, ohne Zusätze von Frischhaltungsmitteln oder mit Umgehung gewisser Frischhaltungsmittel einen haltbaren Zitronensaft herzustellen. Die von Korpsstabsapotheker Dr. Wintgen eingeleiteten Versuche wurden von mir fortgesetzt und von Korpsstabsapotheker Dr. Strunk beendet. Zur Herstellung der Säfte wurden zu verschiedenen Jahres-

I.

Aus dem hygienisch-chemischen Laboratorium der
Kaiser Wilhelms-Akademie.

Ueber Untersuchungen von Zitronensäften.

Von

Oberstabsapotheker Dr. G. Devin.

In den letzten Jahren hatte das Laboratorium häufiger Untersuchungen von Zitronensäften auszuführen mit dem Ergebnis, daß die Säfte verschiedentlich wegen eines Gehalts an Frischhaltungsmitteln, dann aber auch wegen eines zu geringen Gehalts an Zitronensäure den Lieferungsbedingungen nicht entsprachen. Diese Untersuchungsergebnisse gaben dazu Veranlassung, auf diesem Gebiete weitere Versuche nach verschiedenen Richtungen hin anzustellen. Neben den zur Untersuchung eingesandten Proben wurden auch Säfte aus hiesigen Geschäften entnommen und untersucht. Außer der chemischen Untersuchung wurden die Säfte regelmäßig einer Sinnesprüfung unterzogen. Dabei ergab sich, daß die Handelssäfte häufig einen dem natürlichen Zitronensafte nicht zukommenden Beigeschmack zeigten und daß verschiedene Proben eine tiefbraune Farbe neben mehr oder minder erheblichen Bodensätzen hatten. Als Frischhaltungsmittel wurden Alkohol, Ameisensäure und Salizylsäure gefunden, bei einigen Säften auch Alkohol neben Salizylsäure. Andere Handelssäfte waren gefärbt und hatten Zusätze von Zitronensäure erhalten. Da der Zusatz von Frischhaltungsmitteln nach Angabe der Hersteller unentbehrlich sein sollte, um dem Safte die erforderliche Haltbarkeit zu verleihen, so wurden Versuche darüber angestellt, ob es nicht möglich sei, ohne Zusätze von Frischhaltungsmitteln oder mit Umgehung gewisser Frischhaltungsmittel einen haltbaren Zitronensaft herzustellen. Die von Korpsstabsapotheker Dr. Wintgen eingeleiteten Versuche wurden von mir fortgesetzt und von Korpsstabsapotheker Dr. Strunk beendet. Zur Herstellung der Säfte wurden zu verschiedenen Jahres-

I.

Aus dem hygienisch-chemischen Laboratorium der
Kaiser Wilhelms-Akademie.

Ueber Untersuchungen von Zitronensäften.

Von

Oberstabsapotheker Dr. G. Devin.

In den letzten Jahren hatte das Laboratorium häufiger Untersuchungen von Zitronensäften auszuführen mit dem Ergebnis, daß die Säfte verschiedentlich wegen eines Gehalts an Frischhaltungsmitteln, dann aber auch wegen eines zu geringen Gehalts an Zitronensäure den Lieferungsbedingungen nicht entsprachen. Diese Untersuchungsergebnisse gaben dazu Veranlassung, auf diesem Gebiete weitere Versuche nach verschiedenen Richtungen hin anzustellen. Neben den zur Untersuchung eingesandten Proben wurden auch Säfte aus hiesigen Geschäften entnommen und untersucht. Außer der chemischen Untersuchung wurden die Säfte regelmäßig einer Sinnesprüfung unterzogen. Dabei ergab sich, daß die Handelssäfte häufig einen dem natürlichen Zitronensafte nicht zukommenden Beigeschmack zeigten und daß verschiedene Proben eine tiefbraune Farbe neben mehr oder minder erheblichen Bodensätzen hatten. Als Frischhaltungsmittel wurden Alkohol, Ameisensäure und Salizylsäure gefunden, bei einigen Säften auch Alkohol neben Salizylsäure. Andere Handelssäfte waren gefärbt und hatten Zusätze von Zitronensäure erhalten. Da der Zusatz von Frischhaltungsmitteln nach Angabe der Hersteller unentbehrlich sein sollte, um dem Safte die erforderliche Haltbarkeit zu verleihen, so wurden Versuche darüber angestellt, ob es nicht möglich sei, ohne Zusätze von Frischhaltungsmitteln oder mit Umgehung gewisser Frischhaltungsmittel einen haltbaren Zitronensaft herzustellen. Die von Korpsstabsapotheker Dr. Wintgen eingeleiteten Versuche wurden von mir fortgesetzt und von Korpsstabsapotheker Dr. Strunk beendet. Zur Herstellung der Säfte wurden zu verschiedenen Jahres-

I.

Aus dem hygienisch-chemischen Laboratorium der
Kaiser Wilhelms-Akademie.

Ueber Untersuchungen von Zitronensäften.

Von

Oberstabsapotheker Dr. G. Devin.

In den letzten Jahren hatte das Laboratorium häufiger Untersuchungen von Zitronensäften auszuführen mit dem Ergebnis, daß die Säfte verschiedentlich wegen eines Gehalts an Frischhaltungsmitteln, dann aber auch wegen eines zu geringen Gehalts an Zitronensäure den Lieferungsbedingungen nicht entsprachen. Diese Untersuchungsergebnisse gaben dazu Veranlassung, auf diesem Gebiete weitere Versuche nach verschiedenen Richtungen hin anzustellen. Neben den zur Untersuchung eingesandten Proben wurden auch Säfte aus hiesigen Geschäften entnommen und untersucht. Außer der chemischen Untersuchung wurden die Säfte regelmäßig einer Sinnesprüfung unterzogen. Dabei ergab sich, daß die Handelssäfte häufig einen dem natürlichen Zitronensafte nicht zukommenden Beigeschmack zeigten und daß verschiedene Proben eine tiefbraune Farbe neben mehr oder minder erheblichen Bodensätzen hatten. Als Frischhaltungsmittel wurden Alkohol, Ameisensäure und Salizylsäure gefunden, bei einigen Säften auch Alkohol neben Salizylsäure. Andere Handelssäfte waren gefärbt und hatten Zusätze von Zitronensäure erhalten. Da der Zusatz von Frischhaltungsmitteln nach Angabe der Hersteller unentbehrlich sein sollte, um dem Safte die erforderliche Haltbarkeit zu verleihen, so wurden Versuche darüber angestellt, ob es nicht möglich sei, ohne Zusätze von Frischhaltungsmitteln oder mit Umgehung gewisser Frischhaltungsmittel einen haltbaren Zitronensaft herzustellen. Die von Korpsstabsapotheker Dr. Wintgen eingeleiteten Versuche wurden von mir fortgesetzt und von Korpsstabsapotheker Dr. Strunk beendet. Zur Herstellung der Säfte wurden zu verschiedenen Jahres-

zeiten Zitronen aus der Markthalle entnommen, geschält und auf einer kleinen Fruchtsaftpresse ausgepreßt. Die so gewonnenen Säfte wurden zwecks Haltbarmachung verschiedenen Behandlungsweisen unterworfen. Zunächst wurde versucht, durch Vergären einen haltbaren Saft herzustellen. Der Saft wurde nach dem Vergären filtriert und auf Flaschen gefüllt. Es trat jedoch schon nach einigen Monaten Schimmelbildung ein, auch war der Saft geschmacklich minderwertig geworden. Alsdann wurde versucht, den frisch gepreßten, filtrierten Saft durch Eindicken im Vakuum bis zur Extraktdicke in eine halbare Form überzuführen. Bei Temperaturen von 50 — 60° wurden größere Saftmengen auf $^1/_4$ — $^1/_{10}$ ihres Volumens eingedampft. Die so erhaltenen Zitronensaftextrakte zeigten nach dem Verdünnen mit Wasser den Übelstand, daß sie mehr oder minder einen faden Beigeschmack besaßen, und daß sie den dem frischen Saft eigenen Geschmack verloren hatten. Versuche, den Saft unter Zusatz von Zucker im Vakuum einzudicken, um auf diese Weise das Aroma besser zu erhalten, mußten abgebrochen werden, da beim Eindicken des Saftes sich ein stetes Rühren als erforderlich herausgestellt hatte und hierzu die notwendigen Vorrichtungen nicht zur Verfügung standen. Weitere Versuche, dem vergorenen oder unvergorenen Saft durch Sterilisieren die erforderliche Haltbarkeit zu geben, führten auch nicht zum Ziel, da die Säfte geschmacklich minderwertig wurden und gleichzeitig eine dunkelbraune Farbe annahmen. Alsdann wurden frisch gepreßte Säfte mit Alkohol versetzt und zwar in verschiedenen Mengen von 10 — 17,5 ccm Alkohol auf 100 ccm Saft. Nach dem Absetzen und Filtrieren wurden die Säfte auf Flaschen gefüllt und bei wechselnden Temperaturen längere Zeit gelagert. Auch dieses Verfahren führte nicht zu dem gewünschten Ziele, da die Säfte teilweise stark absetzten und dadurch unansehnlich wurden, dann aber verschiedentlich trotzdem in Gärung übergingen. Um eine Nachgärung der Säfte auf der Flasche unter allen Umständen zu verhindern, schien es daher zunächst erforderlich, den Zucker vollständig zu entfernen, da Zuckermengen von 0,2 — 0,4 %, wie sie in den teilweise vergorenen Säften vorhanden sind, immer noch eine Nachgärung auf der Flasche hervorrufen können. Der durch Pressen von geschälten Zitronen gewonnene Saft wurde nun zunächst durchgeseiht und dann, teils unter Zusatz von Hefe teils ohne Hefe. der Gärung überlassen, die gewöhnlich nach 5 — 6 Tagen beendet war. Alsdann wurde der Zuckergehalt ermittelt. Nunmehr wurde der Saft filtriert, in Flaschen gefüllt, an zwei aufeinanderfolgenden Tagen je zwei Stunden lang bei 63—65° pasteurisiert und mit gut schließenden Korkstopfen, die vorher mit

geschmolzenem Paraffin getränkt worden waren, verschlossen. Außerdem wurden Proben von dem Safte nach dem Vergären mit verschiedenen Mengen Alkohol versetzt und zwar 100 ccm Saft mit 10, 12,5 und 15 ccm Alkohol. Da die mit Alkohol versetzten Säfte sich durch Abscheidungen mehr oder minder trübten, wurden sie nach 10 tägigem Stehen und Absetzenlassen nochmals filtriert und dann ebenfalls auf Flaschen gefüllt. Von den so behandelten Säften wurde ein Teil von jeder Sorte zunächst längere Zeit im Keller, dann mehrere Wochen auf einem warmen Boden sowie in Brutschränken von 37,5° und 50° gelagert und häufiger umgeschüttelt. Sämtliche Proben haben sich gut gehalten; eine nachträgliche Gärung trat in keinem Falle ein. Einen Bodensatz zeigten nur die Säfte, die mit Alkohol versetzt waren, und zwar war der Bodensatz um so erheblicher, je größer der Alkoholzusatz gewesen war. Die Säfte, die den höheren Temperaturen längere Zeit ausgesetzt gewesen waren, zeigten ein Nachdunkeln auf der Flasche, während die Proben, die nur im Keller gelagert hatten, ihre Farbe nicht merklich verändert hatten. Alsdann wurden die Säfte einer Geschmacksprüfung und der chemischen Untersuchung unterworfen. Die Kostprobe der mit Wasser verdünnten Säfte ergab, daß das mit dem pasteurisierten Safte hergestellte Zitronenwasser den erfrischendsten und den dem natürlichen frischen Safte am nächsten kommenden aromatischen Geschmack hatte, während die durch Zusatz von Alkohol haltbar gemachten Säfte mehr oder minder fade schmeckten.. Zum Vergleich wurden auch einige Handelssäfte zur Kostprobe mit herangezogen. Von den in der gleichen Weise mit Wasser verdünnten Proben schmeckte jedoch keine auch nur annähernd so gut, wie die mit dem pasteurisierten Safte hergestellte Verdünnung. Im Winter 1906/07 sind noch fünf weitere Säfte auf diese Weise hergestellt, durch Pasteurisieren haltbar gemacht und unter den angegebenen verschiedenen Bedingungen gelagert worden. Die Säfte haben sich ebenso gut gehalten, wie die ersten Proben. Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse ist es also möglich, einem Zitronensaft durch Pasteurisieren die erforderliche Haltbarkeit zu geben. Ein Zusatz von Alkohol, um die Säfte haltbar zu machen, ist nicht erforderlich. Abgesehen davon, daß der Saft durch den Alkoholzusatz verdünnt wird und geschmacklich leidet, sind so erhebliche Mengen Alkohol, wie sie erforderlich sind, um das Eintreten einer Nachgärung bei nicht völlig vergorenen Säften zu verhindern, nicht unbedenklich, zumal für solche Säfte, die in den Tropen Verwenduug finden sollen. Die Zusätze von Frischhaltungsmitteln, wie Borsäure, Salizylsäure und Ameisensäure, auch wenn sie auf der Flasche angegeben sind, sind auszuschließen. Be-

züglich der Ameisensäure, auf die man bei der Herstellung haltbarer Zitronensäfte angewiesen sein soll[1]), wird auf die Arbeit von Croner und Seligmann[2]) hingewiesen, nach der die Ameisensäure doch als ein recht bedenkliches Frischhaltungsmittel angesehen werden muß.

Die chemische Untersuchung der Säfte wurde nach dem von Farnsteiner[3]) angegebenen Verfahren ausgeführt.

Die Tabelle I enthält die Untersuchungsergebnisse von Zitronensäften, die während des Jahres 1906 im Laboratorium durch Pressen von Zitronen hergestellt und teils vor, teils nach dem Vergären untersucht worden sind. Die Zitronen wurden in der Markthalle gekauft, welchen Provinzen, Lagen und Schnitten sie entstammen, ließ sich nicht mit Bestimmtheit feststellen. Die Saftausbeuten schwankten zwischen 30 und 42 v. H. des Gewichtes der angewendeten Zitronen. Auch die vorliegenden Untersuchungsergebnisse bestätigen, daß die Zitronensäfte hinsichtlich ihrer Zusammensetzung großen Schwankungen unterworfen sind und daß es daher nicht ratsam ist, auf Grund der bis jetzt bekannten Schwankungen in der Zusammensetzung bestimmte Grenzwerte festzulegen. Tabelle III gibt eine vergleichende Zusammenstellung der von Farnsteiner sowie Beythien und Bohrisch[4]) bei der Untersuchung von selbstgepreßten Zitronensäften gefundenen Werte. Die bei den vorliegenden Untersuchungen gefundenen Werte stimmen im allgemeinen mit den von Farnsteiner und den von Beythien und Bohrisch gefundenen Werten überein, wenn auch bei einigen Säften der Gehalt an Mineralstoffen, die Alkalität der Mineralstoffe, sowie der Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure erheblich niedriger gefunden worden sind. Die übrigen für die Beurteilung der Zitronensäfte in Betracht kommenden Werte, die sogenannten Extraktreste, sind bei einigen Säften auch erheblich niedriger gefunden als von Farnsteiner, Beythien und Bohrisch; der totale Extraktrest b sinkt bei einem Safte (Nr. 5) sogar auf 0,730.

In der Tabelle II sind die Untersuchungsergebnisse der Zitronensäfte des Handels zusammengestellt. Die Säfte enthielten zum größten Teil Frischhaltungsmittel, einige Proben sind mit Zucker eingekochte Säfte, ein Saft war mit einem Teerfarbstoff gefärbt.

1) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1906, Heft XI.
2) Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten. Band 56, Heft 3.
3) Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußmittel. 1903, Heft 1.
4) Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußmittel. 1905, Heft 9.

Tabelle I.

Selbstgepreßte Zitronensäfte aus Zitronen des Jahres 1906.

No.	Spez. Gewicht des Saftes	Spez. Gewicht des entgeistet. Saftes	Extrakt nach Farnsteiner	Extrakt n. d. Additionsmethode	Extraktrest totaler n. d. Additionsmethode	Säuregehalt frei	Säuregehalt als Ester	Gesamtzucker als Invertzucker	Alkohol Vol. %	Stickstoff	Mineralstoffe	Alkalität der Mineralstoffe	Phosphorsäure	Extraktrest nach Farnsteiner a einfacher	Extraktrest nach Farnsteiner b totaler	Bemerkungen
1	1,0256	1,0283	6,756	6,48	0,66	5,280	0,096	0,106	1,77	0,0392	0,306	4,05	0,0160	1,370	0,833	Vergoren. Saft aus unreif. Früchten.
2	1,0399	—	9,556	9,41	1,27	6,128	—	1,564	—	0,0660	0,320	4,02	0,0230	1,864	1,411	Unvergoren. Saft aus reif. Früchten.
3	1,0380	—	9,098	8,95	1,14	6,060	—	1,294	—	0,0490	0,336	4,05	0,0230	1,744	1,275	do.
4	1,0321	1,0336	8,032	7,81	0,92	5,984	0,137	0,461	0,87	0,0395	0,297	3,70	0,0168	1,587	1,068	Vergoren. Saft aus reifen Früchten
5	1,0261	1,0292	6,972	6,69	0,52	5,632	0,064	0,067	0,67	0,0274	0,333	4,44	0,0220	1,273	0,730	do.
6	1,0345	—	8,251	7,98	0,9	6,400	—	0,21	—	0,0550	0,360	3,60	0,0250	1,641	1,163	do.
7	1 0325	—	7,767	7,66	0,36	6,680	—	Spuren	—	0,0440	0,304	3,92	0,0310	1,087	0,654	do.
8	1,0320	—	7,647	7,26	0,56	6,140	—	—	—	0,0530	0,447	5,2	0,0230	1,507	0,889	do.
9	1,0365	—	8,734	8,38	0,52	7,170	—	0,04	—	0,0370	0,444	5,08	0,0260	1,524	0,913	do.
10	1,0330	—	7,88	7,59	1,20	5,900	—	—	—	0,0670	0,381	3,36	0,0250	1,980	1,49	do.
Mittel						6,1374	—	—	—	0,047	0,352	4,142	0,0230	1,557	1,042	
Höchst						7,17				0,067	0,447	5,20	0,0310	1,980	1,49	
Niedrigst						5,28				0,0274	0,297	3,36	0,0168	1,087	0,654	

Tabelle II.

Zitronensäfte des Handels.

No.	Spez. Gewicht des Saftes	Spez. Gewicht des entgeistet. Saftes	Extrakt nach Farnsteiner	Säuregehalt frei	Säuregehalt als Ester	Zucker als Invertzucker	Alkohol Vol. %	Stickstoff	Mineralstoffe	Alkalität der Mineralstoffe	Phosphorsäure	Extraktrest nach Farnsteiner a	Extraktrest nach Farnsteiner b	Bemerkungen
1	1,0249	1,0333	7,96	5,376	0,192	0,8196	5,78	0,036	0,473	5,25	0,024	1,765	0,981	0,031 Salizylsäure.
2	1,0239	1,0327	7,82	5,360	0,160	0,800	6,09	0,037	0,501	4,84	0,023	1,66	0,885	0,024 do.
3	1,0240	1,0327	7,815	5,360	0,160	0,825	6,17	0,037	0,498	4,50	0,024	1,63	0,8685	0,033 do.
4	1,0251	1,0338	8,08	6,24	0,088	0,664	5,93	0,033	0,311	3,92	0,019	1,18	0,7765	Spuren von Ameisensäure.
5	1,0297	1,0304	7,26	4,56	0,14	1,09	0,70	0,038	0,399	4,10	0,019	1,61	0,99	0,66 % Ameisensäure.
6	1,0240	1,0327	7,82	6,08	0,128	0,125	6,24	0,0350	0,371	4,44	0,0175	1,615	1,006	Befand sich trotz des Alkoholgehalts in Gärung.
7	—	1,0268	6,392	4,71	—	0,59	0,84	0,038	0,33	3,90	—	1,092	0,634	Salizylsäure.
8	—	1,0390	9,34	6,52	—	1,68	—	0,0407	0,27	3,70	—	1,14	0,748	Zeigte Schimmelgeruch und -geschmack.
9	—	1,0306	7,55	5,72	0,15	0,083	0,72	0,0324	0,358	4,25	—	1,75	1,250	0,069 Salizylsäure.
10	—	1,0328	8,13	6,04	—	0,17	0,58	0,0379	0,39	4,90	—	1,92	1,37	0,06 do.
11	—	1,2457	direkt 75,85	1,4	0,09	68,21	—	0,0115	0,063	0,395	—	—	—	Mit Zuck. eingekocht. Saft.
12	—	1,2719	direkt 78,62	1,4	0,07	71,98	—	0,0140	0,055	1,20	—	—	—	0,05 Salizylsäure; mit Teerfarbstoff gefärbt.
13	—	1,0268	6,394	4,53	0,18	0,59	0,84	0,038	0,33	3,90	—	1,274	0,686	Salizylsäure vorhanden.
14	—	1,279	—	2,92	—	69,62	—	0,034	0,37	1,90	—	—	—	do.
15	1,0239	1,0240	5,721	3,28	0,048	1,68	—	0,035	0,438	6,56	0,041	0,761	0,107	1,165 Ameisensäure.
16	1,2542	1,2444	—	2,336	0,06	66,—	—	0,025	0,80	—	—	—	—	—
17	1,0298	1,0337	8,056	5,38	0,16	1.352	2,60	0,044	0.40	4,48	0,025	1,324	0,616	0,786 Ameisensäure.

Tabelle III.

Gefunden in selbst gepreßten Zitronensäften von:	Säure	Mineralstoffe	Alkalität d. Mineralstoffe	Phosphorsäure	Stickstoff
Farnsteiner	5,87—6,80	0,413—0,649	5,30—7,59	0,026—0,030	0,055—0,093
Beythien und Bohrisch	6,43—6,71	0,402—0,566	4,99—7,38	0,019—0,029	0,038—0,067
Im Laborator. der K. W.-A.	5,28—7,17	0,297—0,447	3,36—5,20	0,0168—0,031	0,0274—0,067

II.

Aus dem hygienisch-chemischen Laboratorium der
Kaiser Wilhelms-Akademie.

Ueber den Nachweis des Schalenzusatzes in Kakaopräparaten.

Von

Oberstabsapotheker Dr. G. Devin
und **Korpsstabsapotheker Dr. H. Strunk.**

Auf der fünften Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker berichtete H. Beckurts (1) über Vorschläge zur Abänderung des Abschnittes Kakao und Schokolade der „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln für das deutsche Reich". Für den Nachweis des Zusatzes von Kakaoschalen zu Kakao und Schokolade und die Ermittelung der Menge dieses Zusatzes waren bis dahin verschiedene Angaben gemacht worden, in denen aber noch soviel Widersprüche enthalten waren, daß der Berichterstatter davon Abstand nahm, ein bestimmtes Verfahren vorzuschlagen. Seitdem sind mehrere Abhandlungen erschienen, die sich mit der quantitativen Ermittelung des Schalenzusatzes beschäftigen.

Die vorliegende Arbeit wurde von dem einen von uns begonnen, um weitere Unterlagen für die Kenntnis der Zusammensetzung von Kakao-Kotyledonen und Schalen zu gewinnen, und um an der Hand derselben die bisher für den Schalennachweis gemachten Vorschläge nachzuprüfen. Es wurde deshalb besonders Wert darauf gelegt, aus den verschiedenen Kakaoproduktionsgebieten charakteristische Typen von Rohkakao zu erhalten. Die amerikanischen Kakaosorten sind von den westafrikanischen bekanntlich in mancher Hinsicht sehr verschieden. Dieses wird schon durch die Preislage zum Ausdruck gebracht. Die Unterschiede zeigen sich sowohl im Geschmack, wie auch im Aroma. Ein weiterer wesentlicher Unterschied besteht in der Farbe der Kotyledonen, die bei den ersteren heller ist als bei den letzteren. Der

bis jetzt allerdings nur in geringen Mengen auf den Markt gebrachte Samoakakao ist den helleren Sorten zuzuzählen; von den amerikanischen Sorten ist er aber deutlich verschieden.

Daß der Fermentations- oder Rottungsprozeß große Bedeutung für den Ausfall des Produktes hat, ist selbstverständlich. Das Verfahren bei der Rottung ist im Prinzip wohl überall das gleiche. Nur bedingen die Kakaosorten mit stärkerer Färbung der Kotyledonen eine entsprechend längere Behandlung, damit die violette Farbe vollständig verschwindet. Durch die längere Dauer des bei etwa 50° verlaufenden Fermentationsprozesses werden naturgemäß weitgehende Veränderungen in der Zusammensetzung der Bohnen verursacht, die auf die Bestimmung der Rohfaser und der Pentosane von Einfluß sein können.

Wir untersuchten von amerikanischen Sorten „Carracas“ und „Ariba“, von westafrikanischen „St. Thomé“ und „Kamerun“ und schließlich „Samoa“. Der uns zur Verfügung stehende Kamerunkakao stellte eine gewisse Abnormität dar. Wir zogen die Probe mit zum Vergleich heran, weil zur Zeit nicht unerhebliche Mengen dieses minderwertigen Materials auf den Markt kommen. Das Abnorme dieses Kakaos wird dadurch verursacht, daß die Früchte infolge der großen Regenfälle nicht genügend ausreifen. Von den amerikanischen Sorten haben wir Carracas gewählt, weil bei seiner Herstellung der Brauch besteht, die Bohnen nach beendigtem Rottungsprozeß mit Erde zu färben; es geschieht dieses, um das Aussehen, das bei der Trocknung infolge von Schimmelbildung oder aus anderen Gründen manchmal leidet, zu verbessern. Die Aribabohnen erfahren eine solche Behandlung bekanntlich nicht, ebensowenig ist sie in den afrikanischen Kakaoländern oder in Samoa gebräuchlich.

Das Untersuchungsmaterial wurde in der Weise vorbereitet, daß die Bohnen in einer eisernen Trommel unter beständigem Drehen schwach geröstet wurden, bis die Schalen platzten. Auf diese Weise gelang es die Schalen so zu lockern, daß sie leicht von den Kotyledonen getrennt werden konnten. Nur bei dem minderwertigen Kamerunkakao gelang die Trennung nicht vollständig, wie aus dem Untersuchungsergebnis auch hervorgeht. Die Untersuchungsergebnisse wurden nach dem Vorschlage von Matthes und Müller (2) sowohl auf fettfreie Trockensubstanz als auch auf sandfreie Asche berechnet.

Rohfaser.

Der Rohfasergehalt der Kakaoschalen ist großen Schwankungen unterworfen. Ludwig (3) fand ihn in 28 verschiedenen Sorten zwischen

10,01 und 17,88 % der natürlichen Substanz. In dem Handbuch von J. Koenig (1903, Bd. I, Nr. 1027) (4) sind Rohfaserbestimmungen mit Werten von 10,05 bis 29,14 bezw. 11,75 bis 31,7 % der Trockensubstanz aufgeführt, während der Rohfasergehalt der Kotyledonen zwischen 3,16 und 4,44 bezw. 7,03 und 9,95 in der fettfreien Trockensubstanz schwankt. Ludwig hat nachgewiesen, daß die Berechnung von Schalenzusätzen auf Grund der Rohfaserbestimmung und unter Zugrundelegung von Durchschnittswerten den Stempel der Unwahrscheinlichkeit an sich tragen muß. Wir bestimmten die Rohfaser der Schalen nach dem Weender-Verfahren der Vereinbarungen und fanden 12,70 bis 15,94 % in der natürlichen Substanz und 15,53 bis 18,23 % in der fettfreien Trockensubstanz. Die Kotyledonen enthielten 2,90 bis 3,91 % entsprechend 6,83 bis 7,78 % in der fettfreien Trockensubstanz. Die von uns gefundenen Werte zeigen nicht so erhebliche Schwankungen wie die von Ludwig. Deshalb sind sie aber doch nicht geeignet, jene Angaben irgendwie in Frage zu stellen.

Pentosane.

Es ist mehrfach empfohlen worden, den Pentosangehalt für den Nachweis der Schalen heranzuziehen, weil der Pentosangehalt in den Schalen etwa 3 bis 4 mal höher ist als in den Kotyledonen. Dekker (5) fand im Verfolg einer Arbeit von Warnier (Rev. trav. chim. Pays Bas, 1898), der in Java-Kaffeebohnen 2,49 und in Van Houtens Kakao 2,68 % Pentosane nachgewiesen hatte, daß die Pentosane in den Schalen zwischen 8,18 bis 9,63 % und in den Kotyledonen zwischen 2,17 bis 2,41 % schwanken. R. Jaeger (6) hält es für richtiger, statt der Pentosane die Menge des Furfurols, das bei der Destillation mit 12 % Salzsäure erhalten wird, anzugeben. Er fand, daß eine Beimengung von 10 % Kakaoschalen die Furfurolzahl um 1 % erhöhte. Für entfetteten Kakao soll nach R. Jaegers Angaben die Furfurolzahl nicht höher liegen als 2,3. Nach der Tabelle von Kroeber (7) würde das einem Pentosangehalt von 4,0 % entsprechen.

H. Lühring und A. Segin (8) fanden in den Schalen 7,80 bis 11,23 % und in den entfetteten Kotyledonen 2,51 bis 4,58 % Pentosane. Sie schlossen daraus, daß man manchen Kotyledonen zwischen 6,7 und 15,9 % wasserfreie Schalen zusetzen kann, bis man den gefundenen Höchstwert von 4,58 % erreicht. Tollens und Mauernbrecher (9) fanden in nicht entfetteten Bohnen 2,25 % und in nicht entfetteten Schalen 9,02 bis 9,09 % Pentosane.

Für die Bestimmung der Pentosane kommen hauptsächlich zwei Methoden in Frage: das Phloroglucinverfahren von Tollens und

Kroeber (10) und das Barbitursäureverfahren von Jaeger und Unger (11). Diese beiden Forscher haben nachgewiesen, daß bei der Destillation von Hexosen und deren Anhydriden Stoffe entstehen, die mit Phloroglucin ziemlich erhebliche Niederschläge geben, nicht dagegen mit Barbitursäure. Sie verwerfen infolgedessen das Phloroglucinverfahren vollständig für die Bestimmung der Pentosane, wenn Hexosen vorhanden sind. Bei dem Barbitursäureverfahren wirken, wie Jaeger und Unger festgestellt haben, die Hexosen weniger störend; jedoch verursachen sie Niederschläge, die von den aus Destillaten der reinen Pentosane verschieden sind. Die Farbe ist schmutziggelb bis grünlich, während das normale Kondensatinsprodukt rein gelb gefärbt ist. Die gefundenen Werte für Pentosane fallen mithin sowohl nach dem Phloroglucin- wie nach dem Barbitursäureverfahren zu hoch aus. Auch K. Fromherz (12) kommt zu dem Ergebnis, daß die Bestimmung des bei der Destillation der Pentosane erhaltenen Furfurols nach dem Phloroglucinverfahren zu hoch ausfällt, und gibt deshalb dem Barbitursäureverfahren den Vorzug. Jaeger und Unger (13) schlagen für die Trennung der Hexosen von den Pentosanen vor, das Untersuchungsmaterial 10 Minuten lang mit 1 % Salzsäure zu erwärmen, um die Hexosen und deren Anhydride in Lösung zu bringen und diese dann auf einer mit Asbest belegten Filterplatte abzusaugen. Das so gereinigte Material soll schließlich mitsamt dem Asbest der Destillation mit 12 % Salzsäure unterworfen werden.

Für unsere Untersuchungen wurde zunächst die Methode der Pentosanbestimmung von Tollens (10) herangezogen, nach der auch Lührig und Segin (8) in neuester Zeit eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt haben. Alsdann wurden auch die Vorschläge von Jaeger und Unger (13) bezüglich der Entfernung vorhandener Hexosen berücksichtigt und in dem, wie erwähnt, gereinigten Untersuchungsmaterial die Pentosane nach der Barbitursäuremethode bestimmt.

Wir fanden nach der Phloroglucinmethode von Tollens in der natürlichen Substanz für Kotyledonen 0,71 bis 1,96 %, für Schalen 4,25 bis 7,35 % und in der fettfreien Trockensubstanz 1,45 bis 3,96 % bezw. 4,85 bis 8,00 %. Das von uns untersuchte Muster von Samoakakao enthält so wenig Pentosane in den Schalen und den Kotyledonen, daß den daraus hergestellten Präparaten 25 % Schalen desselben Ursprungs zugesetzt werden können, ohne daß der gleiche Pentosangehalt erreicht wird, der in den Kotyledonen des Caracaskakaos nachgewiesen wurde. Berechnet man die einzelnen Werte auf fettfreie Trockensubstanz, was bei teilweise entfetteten Kakaopräparaten erforderlich ist, so wird der Nachweis noch bedeutend schwieriger.

Die Grenze, die R. Jaeger (6) für den zulässigen Gehalt an Pentosanen angegeben hat, wurde bei den von uns untersuchten Kotyledonen nicht überschritten. Jedoch erreichten sowohl der Caracas-, wie auch der minderwertige Kamerunkakao diese nahezu, da der Furfurolzahl 2,3 nach Kroeber 4% Pentosane entsprechen. Wurden die Hexosen nach dem Vorschlage von Jaeger und Unger beseitigt, so fielen die Pentosanbestimmungen erheblich niedriger aus, und der Unterschied im Pentosangehalt der Schalen und Kotyledonen wurde größer. Während der Pentosangehalt der Schalen nach dem Verfahren von Tollens 3,7 bis 6,0 mal größer gefunden wurde, war er nach Entfernung der Hexosen 6,3 bis 8,4 mal größer als der der Kotyledonen. Daraus geht hervor, daß dem Samoakakao nur noch 6% seiner Schalen zugesetzt werden können, ohne daß der höchste Wert, der von uns für die von Hexosen befreiten Kolyledonen gefunden wurde, überschritten wird. 10% Schalenzusatz würden bereits deutlich zu erkennen sein.

Wenn auch das von uns vorgelegte Material nicht genügt, um die Forderung aufzustellen, daß vor der Bestimmung der Pentosane im Kakao die Hexosen entfernt werden müssen, so scheint uns aber doch aus den gefundenen Werten hervorzugehen, daß der Nachweis des Schalenzusatzes auf diese Weise erleichtert wird.

J. Dekker (14) hat wiederholt darauf hingewiesen, daß die Methylpentosane ein wichtiges Unterscheidungsmittel für Kakaoschalen und Kotyledonen sind, weil sie in den Kotyledonen vollkommen fehlen. Durch den Nachweis von Methylpentosanen überhaupt soll demnach jede Verfälschung mit Kakaoschalen erkannt werden können. Dekker benutzte zu diesem Zweck die Spektralreaktion von Maquenne in der von Tollens und Widtsoe (15) abgeänderten Form.

Wir fanden diese Beobachtung insofern bestätigt, als wir mittelst des genannten Verfahrens auch kein Methylfurfurol in dem Destillate von Kotyledonen nachweisen konnten; aber auch in den Destillaten von Schalen war der Nachweis nach diesem Verfahren manchmal recht zweideutig, wenn wir nur 5 g Schalen auf 400 ccm Destillat verwandten und das Reaktionsgemisch in 10 ccm dicker Schicht untersuchten. Wir versuchten deshalb, an Lösungen von bestimmtem Gehalt die Grenze der Nachweisbarkeit des Methylfurfurols nach dem Verfahren von Tollens und Widtsoe zu ermitteln. Zu diesem Zweck stellten wir das Methylfurfurol durch Destillation von Rhamnose mit Salzsäure, Ausäthern des neutralisierten Destillates und fraktionierte Destillation dar. In einer Auflösung von 0,002 g in 100 ccm 12 prozentiger Salzsäure war das Methylfurfurol nach dem Erwärmen der Lösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure (15)

nicht mehr spektroskopisch nachweisbar, wenn die Absorptionsschicht 10 ccm dick gewählt wurde. Ein schwacher Absorptionsstreifen war erst bei dem Verhältnis 0,004 : 100 zu erkennen. Daraus folgt, daß bei Verwendung von 5 g Kakao zu 400 ccm Destillat 0,52 %[1]) Rhamnose spektroskopisch nicht nachgewiesen werden können, während bei 0,78 % der Nachweis bereits möglich ist. Tollens und Oshima (18) haben gezeigt, daß man kleine Mengen Methylfurfurol noch spektroskopisch erkennen kann, wenn man der salzsauren Lösung etwas Phloroglucin zusetzt. Wir erhielten in einer Lösung von 0,001 % Methylfurfurol, also von dem Gehalt, den ein Destillat von 400 ccm bei Verwendung von 5 g Kakao mit 0,29 % Methylpentosanen haben würde, noch einen deutlichen Absorptionsstreifen im Blau. Dieser begann fast genau bei der Linie F und verbreitete sich nach G zu. Bei der von Tollens und Widtsoe angegebenen Reaktion liegt der Absorptionsstreifen etwas mehr nach der Linie E zu. Die Aenderung in der Lage des Absorptionsstreifens ist beim Phloroglucid zwar nicht bedeutend, aber mit einem größeren Apparat doch einwandfrei nachweisbar.

Man wird also bei dem Nachweis des Methylfurfurols nach dem Verfahren von Tollens und Oshima diese Tatsache zu berücksichtigen haben; umsomehr, als das Furfurolphloroglucid, das doch bis zu einem gewissen Grade in der 12 % Salzsäure löslich ist, ebenfalls einen Absorptionsstreifen im Blau gibt, der allerdings noch bedeutend mehr dem violetten Teil des Spektrums genähert ist.

W. B. Ellet (17) hat ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Methylpentosane angegeben, das auf der Löslichkeit des Methylfurfurolphoroglucids in absolutem Alkohol beruht; das Furfurolphloroglucid ist darin so gut wie unlöslich. K. Fromherz (19) hat zu diesem Verfahren vor kurzem eine Aenderung vorgeschlagen. Nach jenem abgeänderten Verfahren wurden die Methylpentosane sowohl in der entfetteten Substanz direkt, als auch in der nach Jaeger und Unger mit 1 % Salzsäure behandelten, bestimmt. Obgleich die Pentosanbestimmungen nach dem Verfahren von Tollens mit Phloroglucin und nach Unger und Jaeger mit Barbitursäure sehr verschieden ausfielen, wurden die Methylpentosane ebenso hoch gefunden, wenn

1) Anmerkung: Die 0,002 g Methylfurfurol entsprechende Menge Methylpentosan berechnet sich nach den Tafeln von Votocek (16) und Ellet (17) auf 0,0065 Rhamnosan. Bedenkt man, daß zur Erschöpfung von 5 g Substanz mindestens 400 ccm Destillat erforderlich sind, so würde man in diesen 400 ccm (0,0065 × 4 =) 0,026 Rhamnosan entsprechende Menge Methylfurfurol haben. Auf 5 g Kakao berechnet, bedeutet das 0,52 % Pentosane, die sich also dem spektroskopischen Nachweis entziehen.

Tabelle I.

Kakaoschalen

Herkunft des Kakaos:	Wasser	Fett	Fettfreie Trockensubstanz	Stickstoff	Rohfaser nach Weender	Pentosane a) Phloroglucinmethod. nach Tollens einschl. Methylpentosane	Pentosane a) Phloroglucinmethod. Methylpentosane nach Fromherz	Pentosane a) Phloroglucinmethod. nach Entfernung d. Hexosen einschl. Methylpentosan	Pentosane a) Phloroglucinmethod. nach Entfernung d. Hexosen Methylpentos.	Pentosane b) Barbitursäuremethode nach Entfern. d. Hexosen	Sand	Sandfreie Asche gesamte	Sandfreie Asche lösliche	Sandfreie Asche unlösliche	Alkalität der löslichen sandfreien Asche = ccm N.-Säure	Alkalität der unlöslich. sandfreien Asche = ccm N.-Säure	Kaliumkarbonat	Reinasche nach Abzug des Kaliumkarbonats	Phosphorsäure P_2O_5 gesamte	Phosphorsäure P_2O_5 lösliche	Phosphorsäure P_2O_5 unlösliche	Alkohollösliche Phosphorsäure	In Kaliumkarbonat lösl. Kieselsäure der Asche	Brechungsquotient des Fettes bei 40°
a) in % der lufttrockenen Schalen:																								
Ariba . . .	7,50	9,48	83,02	1,95	12,90	5,84	1,57	—	—	3,61	0,57	6,51	4,51	2,00	29,00	16,32	2,00	4,50	0,70	0,262	0,438	0,013	0,456	1,4588
Caracas . .	7,66	6,00	86,33	2,11	14,36	7,35	1,69	4,37	1,63	4,56	5,88	8,12	2.76	5,34	23,45	37,4	1,62	6,50	0,64	0,089	0,551	0,014	0,623	1,4592
S. Thomé .	8,09	7,20	84,70	2,40	14,94	4,25	1,43	3,02	1,45	2,52	0,50	7.96	3,35	4,60	36,82	25,87	2,54	5,41	1,48	0,252	1,23	0,007	0,515	1,4584
Kamerun, minderwert.	6,70	12,04	81,26	2,88	12,10	6,47	1,17	—	—	2,87	0.16	6,95	3,80	3,15	22,8	18,80	1,57	5,37	1,12	0.44	0,68	0,009	0,371	1,4534
Samoa . .	8,12	4,40	87,48	2,19	15,94	4,26	1,15	—	—	3,18	0,20	7,05	—	—	29,01	11,07	2,00	5,05	0,84	0,39	0,45	0,010	0,443	1,5658
b) in % der fettfreien Trockensubstanz:																								
Ariba . . .	—	—	—	2,35	15,53	7,02	1,89	—	—	4,35	0,68	7,84	5,43	2,40	34,98	19,66	2,40	5,42	0,84	0,315	0,527	0,015	0,549	—
Caracas . .	—	—	—	2,44	16,62	8,00	1,95	5,05	1,89	5,28	6,81	9,46	3,21	6,19	27,17	43,32	1,87	7,53	0,74	0,106	0,638	0,016	0.722	—
S. Thomé .	—	—	—	2,83	17,62	5,01	1,69	3,56	1,71	3,00	0,59	9,39	3,96	5.43	43,47	30,54	3,00	6,39	1,75	0,297	1,453	0,008	0,607	—
Kamerun, minderwert.	—	—	—	3.54	14,89	7,96	1,44	—	—	3,52	0,20	8,55	4,67	3,87	31,99	26,38	1,93	6,61	1,37	0,541	0,835	0,011	0,456	—
Samoa . .	—	—	—	2,50	18,23	4,85	1,32	—	—	3,62	0,23	8,06	—	—	33,17	12,61	2,28	5,77	0,96	0,446	0,515	0,011	0,507	—
c) in % der Gesamtasche:																								
Ariba . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	69,27	30,72	445,5	250,0	30,72	69,15	10,75	4,02	6,73	0,019	7,00	—
Caracas . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34,00	65,85	288,8	460,5	19,95	80,05	7,89	1,09	6,80	0,021	7,67	—
S. Thomé .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	42,14	57,86	462,5	325,0	31,98	68,02	18,59	3,16	15,43	0,010	6,46	—
Kamerun, minderwert.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54,68	45,32	328,5	270,5	22,59	77,28	16,11	6,33	9,77	0,013	5,33	—
Samoa . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	411,3	157,0	28,37	71,63	11,91	5,53	6,38	0,015	6.27	—

Tabelle II.

Kakaobohnen

Herkunft des Kakaos	Wasser	Fett	Fettfreie Trockensubstanz	Stickstoff	Rohfaser nach den Vereinbarungen	Pentosane: a) Phloroglucinmethode: nach Tollens einschl. Methylpentosan	Pentosane: a) Phloroglucinmethode: Methylpentosan nach Fromherz	Pentosane: b) Barbitursäuremethode nach Entfernung der Hexosen	Asche: gesamte	Asche: lösliche	Asche: unlösliche	Alkalität der lösl. Asche = ccm N.-Säure	Alkalität der unlösl. Asche = ccm N.-Säure	Kaliumkarbonat	Asche nach Abzug des Kaliumkarbonats	Phosphorsäure: gesamte	Phosphorsäure: lösliche	Phosphorsäure: unlösliche	Lösliche Kieselsäure	Alkohollösliche Phosphorsäure	Brechungsquotient des Fettes bei 40°
a) in $^0/_0$ der ursprünglichen Substanz:																					
Ariba . . .	3,35	52,84	43,81	2,59	3,09	1,36	—	0,43	3,26	0,96	2,30	2,34	7,03	0,161	3,102	0,898	0,399	0,499	0,013	0,053	1,4565
Caracas . .	3,45	53,94	42,60	1,89	3,17	1.69	—	0,72	3,18	1,30	1,88	5,92	8,02	0,409	2,778	1,055	0,243	0,812	0,033	0,059	1,4561
S. Thomé .	3,01	53,93	43,06	1,91	2,90	1,14	0,31	0,57	2,82	0,88	1,93	2,27	5,78	0,157	2,699	1,063	0,222	0,841	0,016	0,043	1,4565
Kamerun, minderwert.	3,34	46,41	50,25	4,01	3,91	1,96	0,39	0,80	4,28	2,11	2,17	11,20	9,84	0,774	3,505	0,652	0,191	0,461	0,040	0,028	1,4568
Samoa . . .	2,3	48,58	49,12	2,21	3,55	0,71	0,29	0,54	3,71	1,27	2,44	9,9	9,4	0,684	3,025	1,107	—	—	0,020	0,051	—
b) in $^0/_0$ der fettfreien Trockensubstanz:																					
Ariba . . .	—	—	—	5,91	7,03	3,10	—	0,98	7,44	2,19	5,25	5,34	16,04	0,36	7,08	2,05	0,91	1,14	0,029	0,121	—
Caracas . .	—	—	—	4,45	7,44	3,96	—	1,68	7,48	3,06	4,44	13,89	18,83	0,96	6,52	2,47	0.57	1,90	0,078	0,138	—
S. Thomé .	—	—	—	4,45	6,74	2,72	0,72	1,32	6.56	2,06	4,50	5,29	13,44	0,36	6,19	2,46	0,51	1,95	0,037	0,099	—
Kamerun, minderwert.	—	—	—	8,00	7,78	3,88	0,77	1,57	8,51	4,10	4,31	22,28	19,58	1,54	6,97	1,29	0,38	0,91	0,079	0,055	—
Samoa . . .	—	—	—	4,49	7,22	1,45	0,59	1,09	7,55	2,58	4,95	20,15	19,13	1,38	6,15	2,25	—	—	0,041	0,104	—
c) in $^0/_0$ der Gesamtasche:																					
Ariba . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29,51	70,48	71,71	214,7	4,95	95,06	27,52	12,22	15,26	0,398	1,62	—
Caracas . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40,93	59,07	185,8	251,7	12,84	87,16	33,09	7,63	25,44	1,05	1,84	—
S. Thomé .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31,42	68,55	80,6	204,8	5,55	94,42	37,64	7,86	29,76	0,566	1,51	—
Kamerun, minderwert.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	49,29	50,41	261,6	219,9	18,09	81,77	15,25	4,48	10,77	0,938	0,65	—
Samoa . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34,23	62,81	266,8	253,3	18,43	81,54	29,83	—	—	0,539	1,37	—

Tabelle III.

Teilweise entölte Kakaopräparate des Handels.

Bezeichnung	Wasser	Fett	Fettfreie Trockensubstanz	Stickstoff	Rohfaser nach den Vereinbarungen	Pentosane Phloroglucinmethode	Gesamtasche	In Wasser lösliche Asche	In Wasser unlösliche Asche	Alkalität der löslichen Asche	Alkalität der unlöslichen Asche	Kaliumkarbonat, berechnet aus der Alkalität der löslichen Asche	Asche, nach Abzug des Kaliumkarbonats	Phosphorsäure gesamte	Phosphorsäure lösliche	Phosphorsäure unlösliche	Lösliche Kieselsäure
a) in % der ursprünglichen Substanz:																	
1. Van Houtens reiner Kakao	4,16	28,93	66,91	3,69	4,80	1,36	8,41	6,08	2,36	31,51	20,46	2,11	6,30	2,07	1,34	0,73	0,017
2. Bibundi-Kamerun-Kakao. .	5,16	31,38	63,46	3,00	4,60	2,74	6,65	5,25	1,39	36,94	22,23	2,55	4,09	2,20	1,01	1,18	0,021
3. Adler-Kakaopulver (Stollwerk)	3,62	28,55	67,83	3,79	4,25	2,33	8,14	5,32	2,82	24,10	36,44	1,66	6,47	1,92	0,90	1,02	0,010
4. Puderkakao (Stollwerk) . .	4,88	26,54	68,58	3,45	5,03	2,73	5,68	2,16	3,52	11,94	17,45	0,82	4,86	1,18	0,40	1,35	0,034
5. Kakao Suchard	6,51	30,34	63,17	3,16	4,97	2,36	7,40	5,01	2,39	26,3	15,5	—	—	1,79	0,75	1,04	0,050
b) in % der fettfreien Trockensubstanz:																	
1. Van Houtens reiner Kakao	—	—	—	5,52	7,18	2,04	12,58	9,10	3,53	47,10	30,59	3,15	9,43	3,09	2,0	1,09	0,026
2. Bibundi-Kamerun-Kakao. .	—	—	—	4,73	7,25	4,31	10,48	8,27	2,20	58,22	35,03	4,02	6,45	3,473	1,605	1,86	0,033
3. Adler-Kakaopulver (Stollwerk)	—	—	—	5,58	6,28	3,90	12,00	7,84	4,15	35,53	53,72	2,45	9,54	2,841	1,326	1,515	0,014
4. Puderkakao (Stollwerk) . .	—	—	—	5,04	7,33	3,98	8,29	3,15	5,14	17,42	25,45	1,20	7,09	1,725	0,595	1,97	0,050
5. Kakao Suchard	—	—	—	5,01	7,87	3,74	11,79	7,94	3,78	41,7	24,51	—	—	2,84	1,18	1,59	0,078
c) in % der Gesamtasche:																	
1. Van Houtens reiner Kakao	—	—	—	—	—	—	—	72,29	28,19	374,6	243,7	25,95	74,9	24,61	15,95	8,68	0,212
2. Bibundi-Kamerun-Kakao. .	—	—	—	—	—	—	—	78,96	21,03	555,6	335,9	38,4	61,59	33,13	15,31	17,82	0.316
3. Adler-Kakaopulver (Stollwerk)	—	—	—	—	—	—	—	65,35	34,64	296,0	447,6	20,5	79,5	23,68	11,06	12,62	0,122
4. Puderkakao (Stollwerk) . .	—	—	—	—	—	—	—	38,02	61,97	210,3	306,7	14,54	85,46	20,81	7,18	23,37	0,617
5. Kakao Suchard	—	—	—	—	—	—	—	67,7	32,29	355,4	209,4	—	—	24,19	10,20	14,05	0,676

die Hexosen entfernt waren, als wenn dies nicht geschehen war. Unser Befund an Methylpentosanen steht in Widerspruch mit den Angaben von Dekker, wonach die Methylpentosane in den Kotyledonen vollkommen fehlen sollen. Um festzustellen, ob die nach Fromherz bestimmten Verbindungen wirklich Methylpentosane waren, verwandten wir die Spektralreaktion von Tollens und Oshima. Die ersten alkoholischen Auszüge des Phloroglucidniederschlages waren dunkelgrün, die späteren wurden heller und rötlich, was der Farbe des Methylfurfurolphloroglucids entsprach. Im Spektrum gaben diese rötlich gefärbten Lösungen sämtlich einen Absorptionstreifen im Blau, fast genau bei der Linie F beginnend und sich nach G verbreitend, also an derselben Stelle, an der wir den Absorptionsstreifen einer Methylfurfurolphloroglucidlösung beobachtet haben. Wir glauben dadurch den Nachweis erbracht zu haben, daß auch die Kotyledonen Methylpentosane enthalten. Der Unterschied zwischen dem Gehalt der Schalen und Kotyledonen an den nach Fromherz bestimmten Methylfurfurol liefernden Substanzen ist geringer als der an Furfurol liefernden. Deshalb kann der Ermittelung der Methylpentosane eine besondere Bedeutung für den Schalennachweis nicht beigemessen werden.

Asche.

Die Schalen von den Sorten, die wie Caracas nach der Rottung mit Erde gefärbt werden, sind naturgemäß zur Verfälschung der Kakaopräparate nicht geeignet, weil die Schalen von der Erde nicht vollständig befreit werden können und deshalb eine erhebliche Vermehrung der Asche bewirken, wodurch der Zusatz solcher Schalen ohne Schwierigkeit nachweisbar wird. Anders verhält es sich jedoch bei den Schalen, die nicht auf solche Weise mit Erde verschönert worden sind, wie von unserem Untersuchungsmaterial die Sorten Ariba, S. Thomé, Kamerun und Samoa. Bei diesen beträgt der Aschegehalt nach Abzug des Kaliumkarbonats und der in Säuren und Soda unlöslichen Bestandteile etwa zweimal soviel wie der der Kotyledonen, was mit den Angaben von Dekker (5) übereinstimmt. Die erheblich größere Alkalität sowohl der wasserlöslichen wie der unlöslichen Asche der Schalen hat für den Nachweis keine Bedeutung, da die Kakaopräparate zum Zwecke der Aufschließung Alkalizusätze erhalten.

Die Phosphorsäure der Asche, gleichviel ob sie als Gesamtphosphorsäure oder als wasserlösliche bezw. unlösliche Verbindung ermittelt wird, bietet nach unseren Untersuchungsergebnissen so gut wie gar keinen Anhalt für die Beurteilung des Schalenzusatzes. Anders ist es dagegen mit der alkohollöslichen Phosphorsäure, die nach

H. Matthes und F. Müller einen Anhalt geben soll. Die Kotyledonen enthalten davon erheblich mehr als die Schalen. Wir fanden 0,028 bis 0,059 % in den ersteren, und 0,007 bis 0,014 % in den letzteren.

Die Bestimmung geschah in der Weise, daß wir 20 g Substanz zweimal mit je 150 ccm absolutem Alkohol auskochten, filtrierten, die Filtrate eindampften und die Rückstände mit Soda und Salpeter verbrannten. Die Phosphorsäure wurde in der Schmelze nach dem Molybdänverfahren bestimmt. Von den Kotyledonen wurden 40 g Substanz angewendet und vorher im Soxhlet entfettet, damit die Auszüge besser zu filtrieren waren. Das Fett wurde dem alkoholischen Extrakt wieder zugefügt. Nicht unerhebliche Mengen alkohollöslicher Phosphorsäure werden mit der Kakaobutter entfernt. Diese enthält nach Jäckel (20) 0,016 % Phosphorsäure. Solange über den Phosphorsäuregehalt der Kakaobutter nicht Untersuchungen in größerem Umfange angestellt sind, wird man bei entöltem Kakao, aus dem ein Teil der alkohollöslichen Phosphorsäure, z. B. die als Lecithin in dem Fette gelöste entfernt ist, aus dem verminderten Gehalt an alkohollöslicher Phosphorsäure allein auf Schalenzusatz nicht schließen können.

Matthes und Müller haben in einer Reihe von Schalenproben etwa 20 mal und mehr lösliche Kieselsäure nachweisen können, als in den zugehörigen Kotyledonen. Dieser Befund wird durch unsere Untersuchungsergebnisse bestätigt, nur der Kamerunkakao, der in mancher Beziehung abnorm ist, weicht etwas von dieser Regel ab. Die von Zipperer (21) angegebenen Kieselsäuregehalte sind erheblich mehr verschieden voneinander, als die von uns ermittelten. Zipperer führt einen Maracaibokakao an, der in der Asche der Schalen nur 1,8 % Kieselsäure enthält. Es dürfte ein so niedriger Kieselsäuregehalt sicher zu den größten Seltenheiten gehören. Dieser steht auch in der Literatur, soweit uns bekannt, einzig da. Harrison (22), der die verschiedenen Kakaoarten Trinidads an Ort und Stelle untersucht hat, fand in den Schalen 0,200 bis 0,250 %, in den Kotyledonen 0,024 bis 0,037 % Kieselsäure für natürliche Substanz. Wir haben in den Schalen 0,371 bis 0,623 % lösliche Kieselsäure für die ursprüngliche Substanz und 5,33 bis 7,67 % für die sandfreie Asche nachgewiesen. Die Kotyledonen dagegen enthielten 0,013 bis 0,040 % in der ursprünglichen Substanz und 0,39 bis 1,03 % in der Asche.

Es ist demnach möglich, auf Grund des Gehaltes an löslicher Kieselsäure, d. h. jener Kieselsäure, die nach dem Behandeln der Asche mit konzentrierter Salzsäure in Natronkarbonatlösung löslich ist, Schalenzusätze von 10 % mit Sicherheit zu erkennen.

Im Anschluß an diese Untersuchungen haben wir eine Anzahl von Kakaopräparaten des Handels geprüft. Aus der Tabelle III geht hervor, daß die für diese Präparate gefundenen Werte mit den für die Kotyledonen ermittelten gut übereinstimmen.

Literatur:

1) Beckurts, H., Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel. 1906. Bd. 12. S. 63.
2) Matthes und Müller. Ebenda. 1906. Bd. 12. S. 94.
3) Ludwig. Ebenda. 1906. Bd. 12. S. 153.
4) Koenig, Chem. d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel. Bd. 1.
5) Dekker, J., Pharm. Zentralhalle. 1905. Bd. 46. S. 864.
6) Jaeger, R., Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel. 1905. Bd. 10. S. 762.
7) Kroeber, E., Zeitschr. d. physiolog. Chemie. 1902. Bd. 36.
8) Lührig, H. und A. Segin, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel. 1906. Bd. 12. S. 161.
9) Tollens, B. und A. D. Mauernbrecher, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1907. Bd. 39. S. 3577.
10) Tollens, B. und E. Kroeber, Zeitschr. d. physiolog. Chemie. 1902. Bd. 36. S. 239.
11) Jaeger R. und Unger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1903. Bd. 36. S. 1222.
12) Fromherz, K., Zeitschr. d. physiolog. Chemie. 1906. Bd. 50. S. 219.
13) Jaeger, R., und Unger, Ber. d. chem. Ges. 1903. Bd. 36. S. 229.
14) Dekker, J., Archiv f. Pharm. 1907. Bd. 245. S. 153.
15) Tollens und Widtsoe, Ber. d. chem. Ges. 1900. Bd. 33. S. 143.
16) Votoček, Ebenda. 1897. Bd. 30.
17) Ellet, Dissertat. Göttingen. 1904.
18) Tollens und Oshima, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1901. Bd. 34. S. 1425.
19) Fromherz, K., Zeitschr. d. physiolog. Chemie. 1907. Bd. 50. S. 247.
20) Jäckel, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel. 1902. Bd. 5. S. 1068.
21) Zipperer, Untersuchungen über Kakao und dessen Präparate, II. Aufl., nach Welmans, Pharm. Zeitg. 1907. Bd. 52. S. 891.
22) Harrison, J. B., Cacao (Hart, J. Hainchley) Trinidad. 1900.

(Eingegangen November 1907.)

III.

Aus den hygienisch-chemischen Untersuchungsstellen des Gardekorps und II. Armeekorps.

Untersuchungen über Indigoblau, blauen Schwefelfarbstoff und Indanthrenblau auf Baumwollenfaser[1].

Von

Korpsstabsapotheker Dr. G. Nothnagel
und **Korpsstabsapotheker R. Vive.**

Vom Königlichen Kriegsministerium, Medizinal-Abteilung, erhielten wir den Auftrag, Untersuchungen über die blaue Farbe in gewürfeltem Baumwollenstoff anzustellen, der

1. mit Indigo,
2. mit einem blauen Schwefelfarbstoff,
3. mit einem blauen Indanthrenfarbstoff gefärbt war.

Besonderer Wert war auf die vergleichenden Echtheitsbestimmungen der Farbstoffe auf der Faser zu legen. Ergab die Untersuchung, daß einer der neuen Farbstoffe (Schwefelblau, Indanthrenblau) dem Indigo mindestens gleichwertig ist, so sollten Vorschriften für die Prüfung der mit den neuen Farbstoffen gefärbten Baumwolle ausgearbeitet werden.

Zu den Untersuchungen wurden den beiden Untersuchungsstellen auf Veranlassung des Kriegsministeriums je drei Muster von Decken- und Kopfpolsterbezügen überwiesen, von denen die einen, mit Indigo gefärbten, vorhandenen Beständen entnommen waren, während die zweiten, Schwefelfarbstoff enthaltenden, von der Firma Gebr. Laurenz, Ochtrup i. W., stammten und die dritten, mit Indanthren gefärbten, aus einem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zur Verfügung gestellten Stück angefertigt waren.

1) Der wissenschaftliche Teil ist in der chemischen Abteilung der hygienisch-chemischen Untersuchungsstelle des Gardekorps, der praktische Teil in dieser und der Untersuchungsstelle II. Armeekorps bearbeitet worden.

1. Der mit dem „wertvollsten und berühmtesten Farbstoff der alten Welt“, dem Indigo, gefärbte Stoff entsprach bei der Prüfung nach der kriegsministeriellen Verfügung vom 8. August 1887 Nr. 1228/3. 87 M. A. allen Anforderungen[1]).

Die Eigenschaften und das Verhalten des seit Jahrtausenden bekannten Indigofarbstoffes gegen Reagentien usw. sind durch eine überaus umfangreiche Literatur bekannt, so daß sich ein näheres Eingehen hierauf an dieser Stelle erübrigt.

2. Anders liegen die Verhältnisse bei den als „Schwefelfarbstoffe“ bezeichneten Körpern.

Die Beobachtung, daß beim Erhitzen zahlreicher aliphatischer Verbindungen, namentlich von komplizierter Zusammensetzung, mit Schwefel und Schwefelnatrium gelbbraune Stoffe auftreten, die in Schwefelnatriumlösung Baumwolle direkt — ohne Beize — mit überraschender Echtheit anfärben, ist — wie P. Friedländer[2]) in einem Vortrage im Verein deutscher Chemiker näher ausführte — ziemlich alt und führte im Jahre 1873 zur Herstellung des Cachou de Laval, der wohl als erster künstlicher Schwefelfarbstoff gelten darf. E. Croissant und L. Bretonnière[3]) stellten denselben durch Erhitzen von Sägemehl, Kleie, Farbholzpulvern und dergl. mit Schwefelnatrium dar. Vidal[4]) wies dann im Jahre 1893 nach, daß auch aromatische Verbindungen, namentlich Amine und Phenole bezw. Aminophenole, durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelnatrium in technisch verwertbare Farbstoffe übergeführt werden können. Als Typus der auf diesem Wege gewonnenen Farbstoffe ist das durch Schmelzen von p-Amidophenol oder p-Phenylendiamin mit Schwefel und Schwefelnatrium erhältliche „Noir Vidal“[5]) zu betrachten, dem bald mehrere hundert andere, in ähnlicher Weise dargestellte Farbstoffe der verschiedensten Töne folgen konnten. Denn es zeigte sich, daß es kaum eine aromatische Substanz gibt, die nicht bei geeigneter Behandlung mit Schwefelnatrium und Schwefel in einen Schwefelfarbstoff überführbar ist.

Die wertvolle Eigenschaft dieser Farbstoffe, ungebeizte Baumwolle in echten Tönen anzufärben, regte Wissenschaft und Industrie zum weiteren Ausbau der Herstellungsverfahren an, und eine Unzahl von Patenten, welche die Herstellung von Schwefelfarbstoffen betreffen,

---

1) Lenz, W., Zeitschr. analyt. Chem. 1887.

2) Friedländer, P., Zeitschr. f. angew. Chem. 1906. S. 615.

3) Schultz und Julius, Uebersicht der künstl. organ. Farbstoffe. IV. Aufl. Berlin 1902.

4) Friedländer, P., a. a. O.

5) Monit. scientif. 1895. S. 207.

zeigt das Interesse, welche sie für die praktische Verwertung gefunden haben.

Im Jahre 1902 z. B. wurden allein gegen 300 Patente auf Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen erteilt. „Sie haben so einen Rekord erzielt, der in einer anderen Gruppe auch nicht annähernd erreicht wurde.“[1])

Bei diesem Stande der Dinge war nun für die Untersuchung des vorliegenden, mit „Schwefelfarbstoff“ blau gefärbten Baumwollenstoffes zunächst die Frage zu beantworten:

„Welcher der vielen blauen Schwefelfarbstoffe ist im vorliegenden Falle verwendet worden?“

Auf eine an die Firma Gebr. Laurenz in Ochtrup i. W. gerichtete Anfrage wurde mitgeteilt, daß in ihrem Betriebe Immedialblau von Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. und Pyrogenblau von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel zur Verwendung kämen.

Beim Durchforschen der einschlägigen Literatur ließ sich feststellen, daß solche Farbstoffe — allgemein gesprochen — bei vorsichtigem Schwefeln von Amidooxydiphenylamin- und deren N-Alkyl- und Aryl-Derivaten entstehen.[2]) — So erzeugt z. B. die erwähnte Firma Leopold Cassella & Co. nach dem Amerik. Patent 709 151 vom 16. September 1902 durch Erhitzen von p-Amidotolyl-p-oxyphenylamin mit Polysulfiden einen dahin gehörigen Farbstoff. — Im einzelnen aber zeigte es sich, daß — soweit festgestellt werden konnte — von der erstgenannten Firma etwa 13 verschiedene „Immedialfarben“ im Handel sind, die blau färben, während die andere etwa 5 verschiedene blaufärbende „Pyrogenfarben“ auf den Markt bringt.

Wurde nun weiter erwogen, daß mit jedem dieser Farbstoffe — je nach der Zusammensetzung des Färbebades bzw. der angewandten Färbeverfahren — unzählige verschiedene Abtönungen zu erzielen sind, und dass ferner ihre Zusammensetzung trotz der Arbeiten von R. Gnehm und F. Kaufler[3]) sowie von P. Friedländer und F. Mauthner[4]) noch nicht genügend geklärt ist, um eine Handhabe zur Erkennung des einzelnen Farbstoffes bieten zu können, so erschien der Versuch, den Nachweis der verwendeten Farbstoffmarke auf experimentellem Wege zu erbringen, wenig aussichtsvoll. Die Frage verlor aber überhaupt an Bedeutung, wenn die ganze Gruppe der in Betracht

---

1) Friedländer, P., Chem.-Ztg. 1902. S. 698.

2) Friedländer, P., Zeitschr. f. angew. Chem. 1906. S. 616.

3) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 1904, S. 2617, 3032.

4) Zeitschr. d. Farben- u. Textil-Industrie 1905, S. 333. Vergl. auch Zeitschrift f. angew. Chem. 1906, S. 616 ff.

kommenden Schwefelfarbstoffe gegen die gebräuchlichen Reagentien das gleiche Verhalten und die gleichen Unterscheidungsmerkmale gegenüber Indigo und Idanthren zeigte.

Auf Ansuchen hatten die erwähnten Farbenfabriken in dankenswerter Weise eine Reihe blauer Immedial- bzw. Pyrogenfarben mit Färbevorschriften sowie ausgefärbte Garn- und Stoffmuster zur Verfügung gestellt und einige Angaben über das Verhalten einzelner Farbstoffgruppen gemacht, die für den Fortgang der Untersuchungen sehr wertvoll waren.

Es wurden nun in der Untersuchungsstelle des Gardekorps mit sämtlichen verfügbaren blauen Schwefelfarbstoffen Muster von Baumwollköper nach verschiedenen Färbevorschriften ausgefärbt, so daß schließlich 55 Muster zur Untersuchung vorlagen. Sie wurden in der unten näher bezeichneten Weise mit Reagentien behandelt. Hierbei zeigte es sich, daß das Verhalten aller dieser Farbstoffe auf der Faser im allgemeinen das gleiche ist, so daß der Nachweis des von der Firma Gebr. Laurenz verwendeten Spezial-Farbstoffe mit Sicherheit nicht erbracht werden konnte.

3. Die Darstellung des Indanthrenfarbstoffes ist eine Entdeckung des verdienstvollen Farbenchemikers René Bohn, der die Beobachtung machte, daß β-Amidoanthrachinon beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf etwa 250° einen blauen Farbstoff liefert[1]. Merkwürdigerweise wird der Farbstoff, der an sich in Natronlauge unlöslich ist, von alkalischen Reduktionsmitteln — Zinnoxydulnatron, Hydrosulfit u. a. — mit blauer Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Baumwolle direkt aufgenommen.

Untersuchungen von F. Kaufler[2], R. Bohn[3], R. Scholl[4]) haben ergeben, daß Indanthren ein N-Dihydroanthrachinonazin ist:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{NH}_{NH}>C_6H_2<^{CO}_{CO}>C_6H_4$$

Durch mäßige Reduktion geht es in eine dem Anthrahydrochinon entsprechende Verbindung über:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{NH}_{NH}>C_6H_2<^{C\,(OH)}_{C\,(OH)}>C_6H_4,$$

deren Eigenschaften, sich aus alkalischer Lösung auf Baumwolle direkt zu fixieren, seine Anwendung als Küpenfarbstoff ermöglicht.

---

1) D. R. P. 129845 vom 6. Februar 1901.

2) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 1903, S. 390.

3) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 1903, S. 1258.

4) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 1903, S. 3410, 3427.

Wie aus einer Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. an einen von uns (Vive) hervorgeht, war das Garn, welches zur Anfertigung des seiner Zeit dem Kriegsministerium eingesandten und den beiden Untersuchungsstellen überwiesenen Gewebes gedient hat, mit einer Mischung von (blauem) Indanthren, (gelbem) Flavanthren und (grauem) Melanthren gefärbt worden.

Da nach § 7 des Gesetzes vom 5. Juli 1887 die Verwendung arsenhaltiger Farben bei der Herstellung von Bekleidungsgegenständen, zu denen im weiteren Sinne wohl auch Bettbezüge und dergl. zu zählen sind, nicht verwendet werden dürfen bzw. ein Gehalt von mehr als 2 mg Arsen auf 100 qcm Stoff die Verwendung ausschließen mußte, wurden alle drei Muster nach der offiziellen Anweisung des Reichskanzlers vom 10. April 1888 auf Arsen geprüft[1]). Es wurde hiernach kein Arsen aufgefunden.

A. Nach diesen vorbereitenden Feststellungen konnten die durch die kriegsministeriellen Verfügungen als besonders wichtig bezeichneten *Echtheitsbestimmungen* vorgenommen werden. Die Ausführung dieser Untersuchungen geschah im allgemeinen nach den von Heermann[2]) angegebenen Verfahren in möglichster Anlehnung an die Verhältnisse der Praxis.

Das Nähere ergibt nachstehende Uebersicht.

A. Echtheits- usw. Prüfungen.

Prüfung auf	Prüfungsverfahren	Verhalten von		
		Indigo	Schwefelfarbstoff	Indanthren
1. Aussehen.		Dunkler als der mit Indanthren, heller als der mit Schwefelfarbstoff gefärbte Stoff.	Am dunkelsten von den drei Mustern.	Am hellsten von den 3 Mustern.
2. Licht-, Luft- und Wetterechtheit.	Die Stoffe werden, auf einem Brett ausgebreitet, befestigt und im Freien (Wäschetrockenplatz) dem Einflusse von Sonne, Luft, Regen, Schnee und Staub ausgesetzt.	Nach 10 Wochen keine augenfällige Veränderung. Nach 4 Monaten ist die dem Licht zugekehrte Seite des Stoffes stark ausgebleicht.	Nach 10 Wochen ist die der Sonne ausgesetzte Seite des Stoffes nur wenig heller geworden, nach 4 Monaten ziemlich stark ausgebleicht.	Der Farbstoff hat selbst nach vier Monaten keine augenfällige Veränderung erlitten.

1) Zentralbl. f. d. Deutsche Reich 1887, S. 131 ff.

2) Heermann, Paul, Kolorist. u. textilchem. Unters. Berlin 1903.

Prüfung auf	Prüfungsverfahren	Verhalten von		
		Indigo	Schwefelfarbstoff	Indanthren
3. Reibechtheit.	Die trockenen, ungewaschenen Stoffe werden kräftig (etwa 20—25 mal hin und her) auf weißem Baumwollestoff gerieben.	Färbt den weißen Stoff und die Hände deutlich blau.	Färbt den weißen Stoff und die Hände etwas blau, aber nicht so stark, wie der Indigostoff.	Färbt nicht ab.
4. Wasser-, Wasserkoch-, Waschechtheit.	Halbstündiges und mehrstündiges Stehenlassen der Stoffe in gewöhnlichem kalten Wasser (Leitungswasser).	Bei beiden Versuchen ohne Veränderung.		
	Halbstündiges Kochen mit Wasser.	Auf der Faser keine Veränderung. Das Wasser ist schwach blau gefärbt.	Wie Indigo.	Ohne Veränderung.
	Halbstündiges Erwärmen mit einer Lösung von 2 g Oelseife in 1 Liter Wasser bei 60°.	Die Seifenlösung färbt sich bei Anwendung neuen Stoffes schwach blau; einmal ausgewaschen zeigt sich keine Färbung der Lösung. Keine wahrnehmbare Veränderung der Faser.	do.	do.
	Halbstündiges Kochen mit der gleichen Lösung.	do.	do.	do.
	Halbstündiges Erwärmen mit einer Lösung von 5 g Kaliseife und 3 g entwässerter Soda in 1 Liter Wasser bei 60°.	Die Lösung färbt sich bei Anwendung neuen Stoffes blau. Die Farbe des Stoffes hat keine wahrnehmbare Veränderung erlitten.	do.	Lösung und Farbstoff der Faser unverändert.
	Halbstündiges Kochen mit der gleichen Lösung und Auswaschen des Stoffes.	Nach dreimaliger Erneuerung der Lösung färbt sie sich nicht mehr. Die Farbe der Faser hat sich nicht wesentlich verändert.	Nach viermaliger Erneuerung der Lösung färbt sie sich nicht mehr. Die Farbe der Faser hat sich nicht wesentlich verändert.	do.
	Lebhaftes Frottieren des Stoffes in einer Lösung von a) 5 g Kaliseife auf $^1/_2$ l Wasser, b) 25 g Kaliseife auf $^1/_2$ l Wasser unter Erwärmen, darauf Auswaschen des Stoffes. Diese Behandlung des Stoffes wurde noch dreimal wiederholt.	a) Die Farbe der Faser ist schon nach der ersten Behandlung etwas heller geworden; nach der viermaligen Behandlung ist die Veränderung sehr deutlich. b) wie bei a, aber in verstärktem Maße.	a) Die Farbe der Faser ist wenig heller geworden, doch bei weitem nicht so wie der Indigostoff. b) wie bei a).	do.

Prüfung auf	Prüfungsverfahren	Verhalten von		
		Indigo	Schwefelfarbstoff	Indanthren
	Häufiges Passieren der Hauswäsche (Behandeln mit Soda und Seife, Wringen, Trocknen an der Luft).	Die Farbe des Stoffes ist wesentlich heller geworden; die Muster sind nicht mehr rein.	Die Farbe des Stoffes ist wesentlich heller geworden.	Die Farbe des Stoffes ist kaum wahrnehmbar verändert.
5. Soda- und Sodakochechtheit.	Sechsstündiges Einlegen in bzw. halbstündig. Kochen mit einer Lösung von 2 g entwässerter Soda auf 1 Liter Wasser.	Die Lösungen sind sehr schwach bzw. schwach blaugefärbt. Die Farbe des Stoffes ist nicht wesentlich verändert.	Wie Indigo.	Lösungen u. Farbe der Stoffe unverändert.
6. Verhalten gegen Alkohol und Aether.	a) Halbstündiges Einlegen in Mischungen von Alkohol und Wasser verschiedener Stärke.	Die Farbe des Stoffes ist unverändert. Mischungen nur sehr wenig blau gefärbt.	do.	do.
	b) Uebergießen mit Aether und fortwährendes Umwenden der Stoffe, bis der Aether verdunstet war.		Ohne Veränderung.	
7. Verhalten gegen verschiedene Säuren.	a) Betupfen mit verdünnter Salzsäure.		do.	
	b) Betupfen mit verdünnter Essigsäure.		do.	
	c) Kochen mit 20 % Essigsäure.	Der Stoff ist nur wenig verändert, Säure ist nur schwach blau gefärbt.	Wie Indigo.	Stoff und Säure unverändert.
	d) Kochen mit Eisessig, möglichst bis zur Erschöpfung des Farbstoffs.	Der Stoff ist ganz farblos geworden, Säure tiefblau gefärbt.	Der Stoff ist bedeutend heller geworden, Säure dunkelblau gefärbt.	Der Stoff ist nicht merklich verändert, Säure ganz schwach blau gefärbt.
	e) Kochen mit offizineller Phosphorsäure (Vive).	Der Stoff ist unverändert, Säure farblos.	Der Stoff ist unverändert, Säure schwach blau gefärbt.	Der Stoff ist unverändert, Säure farblos.
	f) Kochen mit Ameisensäure (Vive),	Der Stoff ist nicht merklich verändert, Säure ist blau gefärbt.	Der Stoff ist nicht merklich verändert, Säure ist blau gefärbt.	do.
	g) Kochen mit kaltgesättigter Oxalsäurelösung.	Stoff und Lösung unverändert.	Der Stoff ist nicht verändert, Lösung ist nur sehr wenig blau gefärbt.	do.
8. Verhalten gegen Alaun- und Boraxlösung.	a) Kochen mit 10 prozent. Alaunlösung.	do.	do.	do.
	b) Kochen mit kalt konzentrierter Boraxlösung.	do.	Stoff und Lösung unverändert.	do.

Prüfung auf	Prüfungsverfahren	Verhalten von		
		Indigo	Schwefelfarbstoff	Indanthren
9. Chlorechtheit.	Einstündiges Einlegen in a) eine 1 proz. filtrierte Chlorkalklösung, b) eine 0,1 proz. Chlorkalkanreibung, c) eine 1 proz. Chlorkalkanreibung bei gewöhnlicher Temperatur, dann auswaschen.	Die blaue Farbe des Stoffes ist gebleicht bei b) sehr schwach, bei a) und c) schwach.	Die blaue Farbe des Stoffes ist bei den drei Versuchen in grau bis graugrün übergegangen.	Die blaue Farbe des Stoffes ist bei den 3 Versuchen in graugrün übergegangen.
10. Desinfektionsechtheit.	Die trockenen Stoffe und die ausgewaschenen nassen Stoffe wurden a) 1 Stunde lang in strömenden Wasserdampf gehängt, b) bei gewöhnlicher Temperatur in eine 1- und 2 promill. Sublimatlösung, c) in eine 5 proz. Karbolsäurelösung, d) in eine 5- und 10 proz. Kresolseifenlösung eingelegt, dann ausgewaschen.	In keinem Falle eine augenscheinliche Veränderung des Farbstoffes.		
11. Bügelechtheit, Appreturechtheit (Vive).	Die trockenen u. die nassen Stoffe wurden gebügelt. Die Stoffe wurden durch einen schwach angesäuerten, lauwarmen Stärkekleister durchgezogen, mit den Händen lebhaft frottiert, abgestreift und gebügelt.	Keine Veränderung.		
12. Verhalten gegen a) Harn, b) Schweiß (Ersatz), c) Erbrochenes (Ersatz) (Vive), d) Straßenschmutz (Ersatz) (Vive).	a) 24 stündiges Einlegen der Stoffe in frischen Harn.	do.		
	b) Tränken mit einer erwärmten Lösung, die im Liter 50 ccm verdünnte Essigsäure u. 100 g Kochsalz enthält u. Trocknen.	Stoff und Lösung unverändert.	Stoff unverändert, Lösung sehr wenig blau gefärbt.	Stoff und Lösung unverändert.
	c) Einleg. in eine Mischung von Salzsäure, Chlornatrium, Pepton, Pepsin, Milchsäure, Galle, Wasser.	Keine Veränderung.		
	d) Einlegen in eine Mischung, die 15 g gebrannten Kalk und 10 ccm 10 proz. Ammoniak auf 1 Liter Wasser enthält, 10 Minuten lang; darauf ohne Auswaschen Trocknen und Abbürsten.	Die drei Stoffe sind sehr wenig, unter sich gleichmäßig, heller geworden.		

N. B. Bei einigen Versuchen (Wasser-. Soda-, Sodakoch-, Schweißechtheit) wurde vorher weißes Garn in die blauen Felder der Stoffe eingezogen, um gegebenenfalls ein Ausbluten festzustellen. Ein solches konnte in keinem Falle beobachtet werden (Vive).

Aus diesen Untersuchungen ist ersichtlich, daß der Indanthrenfarbstoff hinsichtlich seiner Echtheit auf der Faser dem Indigo und Schwefelfarbstoff überlegen ist. Von dem Verhalten gegen Chlorkalk abgesehen, wird er von keinem der angewandten Agentien augenfällig angegriffen. Von besonderem Wert für die praktische Verwendung des Indanthrenfarbstoffes für Stoffe, die häufig gewaschen werden müssen, ist die hervorragende Licht- und Waschechtheit.

Bei der Wäsche der mit Indanthren gefärbten Stoffe muß die Verwendung von Chlorkalk vermieden werden. Sollte indessen doch einmal eine Schädigung durch Chlorkalk eingetreten sein, so läßt sich der ursprüngliche Farbenton durch Natriumhydrosulfit (s. unten) mit Leichtigkeit wieder herstellen. Dies gelingt nicht vollkommen beim Indigo, bei dem Schwefelfarbstoff aber überhaupt nicht.

Nach einem der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentierten Verfahren[1]) sollen durch Behandeln des Indanthrens mit Halogenen (Chlor, Brom) neue Derivate erhalten werden, die gegen Oxydationsmittel sehr beständig und völlig chlorecht sein sollen.

Ein solches Produkt, angeblich ein Gemisch von Dibrom- und Tribromindanthren, ist als Indanthren C im Handel.[2])

1) D. R. P. 138 167.
2) Georgievics, G. v., Chem. Ztg. 1904. S. 319.

B. Reaktionen zur Erkennung des Indanthrenfarbstoffs auf der

Angewandtes Reagens usw. und Ausführung des Versuchs	Indigo	
	Verhalten des Farbstoffs auf der Faser bzw. der Faser	Verhalten des Reagens bzw. der Farbstofflösung
1. Chlorkalk und Chlorwasser.		
a) Die Stoffe werden eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur in eine 1 proz. Chlorkalklösung eingelegt, dann ausgewaschen.	Die Farbe ist etwas gebleicht.	—
b) Die so behandelten Stoffe werden kurze Zeit in eine Natriumhydrosulfitlösung eingelegt.	Keine weitere Veränderung.	
c) Die Stoffe werden eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorwasser (0,4 % Chlor) eingelegt, dann ausgewaschen.	Die Farbe ist stark gebleicht.	—
d) Die so behandelten Stoffe werden bei 30° in eine Natriumhydrosulfitlösung gelegt.	Keine weitere Veränderung.	

Nach den bei den obigen Versuchen gewonnenen Erfahrungen war ein solches, chlorechte Färbungen lieferndes Indanthrenderivat noch nicht zur Verwendung gekommen.

B. Der im Vorstehenden gelieferte Nachweis der Überlegenheit des Indanthrens gegenüber dem Indigo und Schwefelfarbstoff hinsichtlich der Echtheit verpflichtete nun zur Lösung des zweiten Teiles der Aufgabe: *Vorschriften für die Prüfung der mit Indanthren gefärbten Baumwolle* auszuarbeiten bezw. *Reaktionen für die Erkennung des Indanthrenfarbstoffes* auf *der Faser und Unterscheidung von Indigo und Schwefelfarbstoff* aufzufinden.

Die unzähligen hierauf gerichteten Versuche haben die in nachstehender Zusammenstellung angegebenen Unterscheidungsmerkmale gezeitigt.

Es muß hierbei ausdrücklich betont werden, daß die angegebenen Reaktionen ausschließlich für die in Rede stehenden Farbstoffe, wenn sie einheitlich verwendet werden, eine Gewähr bieten können.

Werden bei den Färbungen der Baumwolle usw. nicht genau dieselben Bedingungen eingehalten, so werden mit den hier benutzten Reagentien andere Reaktionen eintreten, die dann unter Umständen eine Deutung nicht zulassen. Es ist daher diesen Reaktionen im allgemeinen nur ein beschränkter Wert beizumessen.

Faser und zur Unterscheidung von Indigo und Schwefelfarbstoff.

Schwefelfarbstoff		Indanthren		Bemerkungen
Verhalten des Farbstoffs auf der Faser bzw. d. Faser	Verhalten des Reagens bzw. der Farbstofflösung	Verhalten des Farbstoffs auf der Faser bzw. d. Faser	Verhalten des Reagens bzw. der Farbstofflösung	
Die blaue Farbe ist in grau bis graugrün übergegangen. Keine weitere Veränderung.	—	Die blaue Farbe ist in graugrün übergegangen. Die ursprüngliche blaue Farbe ist wied. hergestellt.	—	Die Natriumhydrosulfitlösung wird nach Angaben von Leopold Cassella & Cie. in Frankfurt a. M. „Das Färben der Baumwolle“ in folgender Weise hergestellt: 10 g Zinkstaub werden mit einem Gemisch von 100 ccm Wasser und 100 ccm einer Natriumbisulfitlösung vom spez. Gew. 1,3 übergossen, kurze Zeit umgerührt und dann (unter Abkühlen) zwei Stunden stehen gelassen. Hierauf wird filtriert, die Lösung mit der etwa 20-fachen Menge Wassers verdünnt und mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt.
Die blaue Farbe ist in graubraun übergegangen. Keine weitere Veränderung.	—	Die blaue Farbe ist in olivengrün übergegangen. Die ursprüngliche blaue Farbe ist wied. hergestellt.		

Angewandtes Reagens usw. und Ausführung des Versuchs	Indigo	
	Verhalten des Farbstoffs auf der Faser bzw. der Faser	Verhalten des Reagens bzw. der Farbstofflösungen
2. Zinnsalz- u. Zinnsalz-Salzsäure-Lösung. a) Die Stoffe werden mit Zinnsalzlösung (1 : 10) gelinde erwärmt.	Unverändert.	Lösung gelblich gefärbt.
b) Die Stoffe werden bei gewöhnlicher Temperatur in eine Zinnsalz-Salzsäurelösung (1 Teil Zinnsalz, 1,5 Teile Salzsäure mit 25 % HCl und 3,5 Teile Wasser) gebracht, 2 Minuten darin belassen und ausgewaschen.	do.	Lösung in der Kälte farblos, bei Erwärmen gelb.
c) Die mit Zinnsalz- und mit Zinnsalz-Salzsäurelösung beim Erwärmen behandelten Stoffe werden in eine 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung gebracht, dann ausgewaschen bzw. letzteres Reagens den Lösungen zugefügt.	do.	Lösung geht etwas ins grünliche über.
3. Salpetersäure. a) Die Stoffproben werden mit der Säure betupft und getrocknet.	Es sind gelbgrüne bis rötliche Flecke entstanden.	—
b) Die mit der Säure betupften Stoffe werden in eine Zinnsalzlösung gebracht und α) 2 Minuten, β) 15 Minuten darin belassen, dann ausgewaschen.	Die durch die Säure entstanden. Flecke bleiben bestehen.	—
4. Konzentrierte Schwefelsäure. Die Stoffproben werden in einer trockenen Porzellanschale mit der Säure übergossen; nach 2 Minuten wird die Säure mit Wasser verdünnt; die Stoffproben werden möglichst ausgewaschen und getrocknet.	Erst braun, dann grün, nach dem Auswaschen blau. Nach dem Trocknen zeigt der Stoff die ursprüngliche Farbe in etwas hellerer Tönung.	Säure wird erst braun, dann grün; beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Säure blau.
5. Konzentrierte Essigsäure (Eisessig). Die Stoffe werden mit Eisessig ausgekocht, dann ausgewaschen. Die Flüssigkeit wird abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit Aether geschüttelt.	Der Farbstoff wird nach längerem Kochen (ev. nach Erneuerung des Eisessigs) ganz ausgezogen; der Stoff ist farblos.	Säure wird tiefblau gefärbt; der Farbstoff geht in Aether über, setzt sich aber an der Trennungsschicht der Flüssigkeiten ab.
6. Natronlauge (4proz.). Die Stoffe werden 2 Minuten mit Natronlauge gekocht und ausgewaschen. Die Lauge wird nach dem Abkühlen mit Aether ausgeschüttelt.	Unverändert.	Lauge schwach grünlich-blau. Aether schwach grün.
7. Amylalkohol (Vive). Die Stoffe werden mit dem Amylalkohol gekocht.	Der Stoff wird ganz hell.	Amylalkohol tiefblau.

Schwefelfarbstoff		Indanthren		Bemerkungen
Verhalten des Farbstoffs auf der Faser bzw. d. Faser	Verhalten des Reagens bzw. der Farbstofflösung	Verhalten des Farbstoffs auf der Faser bzw. d. Faser	Verhalten des Reagens bzw. der Farbstofflösung	
Graue Färbung, an der Luft wieder in Blau übergehend.	Lösung schwach rosarot.	Unverändert.	Lösung farblos.	
Graugrün, an der Luft wieder in Blau übergehd.	Lösung kalt farblos, beim Erwärmen schwach rosarot.	do.	do.	
Die blaue Farbe ist wieder hergestellt.	Lös. blau werdend.	Leicht grünlich, mit Natriumhydrosulfitlösung wieder blau werdend.	do.	
Die weißen Felder sind etwas grün ausgelaufen.	—	Es sind gelbgrüne Flecke entstand.	—	
Die grünen Flecke in den weißen Feldern bleiben bestehen.	—	Die ursprüngliche blaue Farbe ist wieder hergestellt.	—	
Tiefblau, nach dem Auswaschen und Trocknen etwas heller.	Säure färbt sich grünlich blau, beim Verdünnen mit Wasser wird sie grün-blauviolett, stärker verdünnt gelb.	Tiefblau, nach dem Auswaschen und Trocknen etwas heller.	Die Säure wird rotbraun gefärbt, beim Verdünnen mit Wasser wird sie rot, dann grün.	Die Farbentöne sind je nach der Konzentration der Säure bzw. der Menge des bei der Verdünnung zugesetzten Wassers verschieden.
Der Farbstoff wird zum Teil ausgezogen, der Stoff wird heller.	Die Säure wird dunkelblau gefärbt. Aether nimmt violetten Farbstoff auf, während d. Säure blau bleibt.	Der Stoff ist unverändert.	Säure wird schwach blau gefärbt. Der Farbstoff geht in den Aether über.	
Unverändert.	Lauge stark rötlichblau. Aether rosa.	Unverändert.	Lauge u. Aether farblos.	
Der Stoff wird etwas heller.	Amylalkohol blau.	do.	Amylalkohol fast farblos.	

Angewandtes Reagens usw. und Ausführung des Versuchs	Indigo	
	Verhalten des Farbstoffs auf der Faser bzw. der Faser	Verhalten des Reagens bzw. der Farbstofflösung
8. Eisenchloridlösung.		
a) Die Stoffe werden mit einer Eisenchloridlösung, bestehend aus 10 Teilen offizineller Eisenchloridlösung, 90 Teilen Wasser und ½ Teil offizineller Salzsäure, gekocht, dann ausgewaschen.	Farbstoff zerstört.	—
b) Die Stoffe werden mit der unverdünnten Eisenchloridlösung (D. A. B. IV) 5 Minuten lang gekocht.	do.	—
9. Verglimmen auf einem Porzellanscherben. (Nothnagel.) Man dreht einige Fäden des blau gefärbten Gewebes dochtartig zusammen, zündet dieselben an einer Flamme an und läßt sie auf einem weißen Porzellanscherben (Tiegeldeckel, Porzellanschale, Untertasse u. dgl.) verglimmen.	Es bildet sich ein tiefblauer Fleck auf dem Porzellan (Sublimierung des Indigofarbstoffs). (Für Indigo sehr charakteristisch.)	
10. Quantitative Bestimmung des Schwefels (Vive).		
a) 100 qcm der Stoffe werden klein zerschnitten und mit etwa 8 g Brom und 20 ccm Salzsäure einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. (Es genügen im allgemeinen 24 Stunden, besser 2—3 Tage.) Dann wird auf dem Wasserbade abgedampft, noch etwa 6 mal 10 ccm Salzsäure hinzugefügt und wieder abgedampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und im Filtrat die etwa gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.	Angewendet wurden 25 tiefblaue, 40 hellblaue, 16 weiße Felder. Erhalten wurde 0,003 g Baryumsulfat ($BaSO_4$).	
b) 100 qcm der Stoffe werden klein zerschnitten und mit 40 ccm konzentrierter Salpetersäure längere Zeit gekocht. Dann werden unter gehöriger Abkühlung 2 g chlorsaures Kalium zugefügt, nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt und im Filtrate die gebildete Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryum gefällt.	Angewendet wurden wie bei a). Erhalten wurde 0,004 g Baryumsulfat ($BaSO_4$).	

Die im Vorstehenden (unter B) erläuterten Reaktionen werden brauchbare Anhaltspunkte liefern, wenn man sich überzeugen will, ob das Gewebe mit Indigo, Schwefelfarbstoff oder Indanthren gefärbt ist — immer die Verwendung genau derselben Farbstoffe wie bei diesen Probestoffen vorausgesetzt.

Für die *Prüfung der mit dem Indanthrenfarbstoff gefärbten baumwollenen Stoffe* werden also folgende Vorschriften maßgebend sein:

Schwefelfarbstoff		Indanthren		Bemerkungen
Verhalten des Farbstoffs auf der Faser bzw. d. Faser	Verhalten des Reagens bzw. der Farbstofflösung	Verhalten des Farbstoffs auf der Faser bzw. d. Faser	Verhalten des Reagens bzw. der Farbstofflösung	
Farbstoff unverändert.	—	Farbstoff graugrün geworden.	—	
do.	—	Farbstoff grau- bis olivengrün geworden.	—	
Es bildet sich ein gelblicher Fleck. (Wenig charakteristisch.)		Es bildet sich ein braungelber Fleck mit rötlichviolett schimmernden Rändern. (Wenig charakteristisch.)		
Angewendet wurden: 25 tiefblaue, 47 1/2 hellblaue, 22 1/2 weiße Felder. Erhalten wurde 0,018 g Baryumsufat (Ba SO_4).		Angewendet wurden: 25 tiefblaue, 40 hellblaue, 16 weiße Felder. Erhalten wurde 0,004 g Baryumsulfat (Ba SO_4).		
Angewendet wurden wie bei a). Erhalten wurde 0,020 g Baryumsulfat (Ba SO_4).		Angewendet wurden wie bei a). Erhalten wurde 0,004 g Baryumsulfat (Ba SO_4).		

Aus dem zu prüfenden Stoff soll weder durch kaltes oder siedendes Wasser, Alkohol und Sodalösung, noch auch durch Kochen mit konzentrierter Oxalsäurelösung, 10 prozentiger Alaunlösung Farbstoff ausgezogen werden. Siedender Eisessig und Amylalkohol sollen nur wenig Farbstoff aufnehmen. Mit konzentrierter Salpetersäure betupft, sollen gelbgrüne Flecke entstehen; wird der so behandelte Stoff darauf in eine Zinnsalzlösung gebracht, so sollen die durch die Salpetersäure entstandenen Flecke verschwinden und die ursprüngliche

blaue Farbe wieder erscheinen. Durch Behandeln mit Eisenchlorid-lösung bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen soll die blaue Farbe in graugrün bis olivengrün übergehen. Zinnsalz- und Zinnsalz-Salzsäurelösung sollen den Stoff nicht verändern, darauf folgendes Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd soll ihn grünlich färben, durch Natriumhydrosulfitlösung soll dann das ursprüngliche Blau wieder hergestellt werden. Mit Chlorkalklösung und Chlorwasser behandelt, soll die blaue Färbung grau bis graugrün werden; darauffolgendes Einlegen in Natriumhydrosulfitlösung soll das ursprüngliche Blau wiederherstellen.

(Eingegangen April 1907.)

IV.

Aus dem hygienisch-chemischen Laboratorium der Kaiser Wilhelms-Akademie.

Untersuchungen über das Schlütersche Vollkornbrot.

Von

Korpsstabsapotheker Dr. H. Strunk.

Immer wieder begegnet man von neuem dem Bestreben, die Verfahren zur Brotbereitung aus Roggenmehl zu verbessern. Besonders seitdem durch die ausführlichen Versuche von Menikanti und Prausnitz, Rubner, Plagge und Lebbin erwiesen worden ist, daß Roggenbrote um so besser ausgenutzt werden, je weniger Kleie in ihnen enthalten ist.

Unser heutiges Soldatenbrot wird auf Grund der Ergebnisse langjähriger Forschung bekanntlich in der Weise dargestellt, daß dem dazu zu verwendenden Roggen bei dem Mahlprozeß 15% Kleie entzogen werden. Diese Kleien können als Viehfutter Verwendung finden. Die Haustiere nutzen die Kleie besser aus als der Mensch.

Erzielen wir auf diese Weise ein Roggenbrot, das besser ausgenutzt wird, und auch eine bessere Verwertung der Kleie, so ist doch ohne weiteres zuzugeben, daß unser Roggenbrot in mancher Hinsicht eine Verbesserung erfahren würde, wenn es gelänge, die Kleie soweit ausnutzbar zu machen, daß sie nicht entfernt zn werden brauchte.

Fast 65% sämtlicher Mineralstoffe des Kornes werden beim Roggen mit der Schale entfernt. Ungefähr die Hälfte dieser Mineralstoffe ist Phosphorsäure (P_2O_5). Wir entziehen dem Brote mithin mit der Kleie einen wesentlichen Faktor unseres Stoffwechsels und erreichen mit der Verbesserung des Brotes nach der einen, eine Verschlechterung nach der anderen Seite.

Auch vom wirtschaftlichen Standpunkte verdient die Möglichkeit einer vorteilhafteren Verwertung der Kleie das größte Interesse. Rubner gibt an, daß ein Nationalvermögen von jährlich 780 Millionen Mark

gewonnen würde, wenn es gelänge, die Kleie ebenso wie das Mehl zu verwerten.

Etwa diese Gesichtspunkte mögen maßgebend sein, als das Laboratorium den Auftrag erhielt, das von Theodor Schlüter in Förderstedt angegebene Brot- und Mehlbereitungsverfahren nachzuprüfen, und namentlich auch Ausnutzungsversuche anzustellen, um auf diese Weise zu ermitteln, welche Vorzüge oder Nachteile das nach dem Schlüterschen Verfahren hergestellte Brot im Vergleich zu dem jetzigen Soldatenbrote hat.

Die Beschreibung des Schlüterschen Verfahrens wird am besten durch den Wortlaut der Patentschrift gegeben, den ich hier folgen lasse:

„Patentschrift Nr. 183 191.

Theodor Schlüter jun. in Förderstedt, Verfahren zur Herstellung von Brot.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Brot aus sämtlichen Bestandteilen des Getreidekornes durch gesonderte Behandlung der verschiedenen durch den Mahlprozeß erhaltenen Bestandteile des Getreides (Feinmehl, Nachmehl und Kleie). Von ähnlichen Verfahren, bei denen eine gesonderte Behandlung der Mehlbestandteile vor dem Teigmachen stattfindet, unterscheidet sich das vorliegende erstlich dadurch, daß nicht sämtliche Bestandteile gleichzeitig zur Teigbereitung (siehe britische Patentschrift 12 567/1897) verwendet werden, sondern vielmehr zunächst der Vorteig nur aus dem Feinmehl bereitet und dann dem Vorteige erst kurz vor dem Aufmachen das aus der durch Hitze aufgeschlossenen und getrockneten Kleie hergestellte Mehl zusammen mit dem Nachmehl zugesetzt wird. Hierdurch wird der wichtige Vorteil erreicht, daß die Zeit und Gelegenheit zur Vergärung des Nachmehls und maltosehaltigen Kleienmehls nur kurz ist. Zweitens unterscheidet sich das neue Verfahren von älteren Arbeitsverfahren durch die besondere Art der Aufschließung der Kleie ohne chemische Stoffe bezw. Diastase lediglich durch Hitze in der bei Futtermitteln bereits üblichen Weise. Die Trocknung der aufgeschlossenen Kleie geschieht zweckmäßig bei hoher Anfangstemperatur, damit etwa aus der Luft oder durch irgendwelche Zufälle in den aufgeschlossenen Kleiebrei gelangte Säurebakterien an der Entwicklung und Wirkung verhindert werden.

Das neue Verfahren gestaltet sich in der Praxis folgendermaßen:

Das Getreide wird durch Naß- oder Trockenreinigungsverfahren von dem ihm anhaftenden Schmutz, Staub und sonstigen Beimischungen gereinigt; aus demselben werden vermittels geeigneter Vermahlungsmaschinen zunächst zweckmäßig etwa 60% Feinmehl und dann

weiter 5 bis 15% Nachmehl ausgeschieden und von der Kleie getrennt beiseite gestellt. Es ist vorteilhaft, daß bei der Vermahlung die Schalenteile so wenig wie möglich zerkleinert werden. Die noch übrig gebliebenen Schalen und Ueberschläge werden in bekannter Weise dadurch aufgeschlossen, daß sie entweder mit Wasser zu einem Brei eingerührt und im „Senckingschen“ Kessel, d. h. in einem im Wasserbade hängenden, geschlossenen Kochkessel „gar“ gekocht werden, oder sie werden mit soviel Wasser vermischt, wie sie in sich aufsaugen, ohne daß etwas abfließt, und alsdann in mit Käfigen versehenen Autoklaven durch gespannten heißen Dampf erhitzt.

Die so behandelten Schalen werden nun in geeigneten Trockenöfen unter Zuleitung von Dampf, damit sie nicht brenzlich werden, einer Hitze ausgesetzt, welche nahe der Backtemperatur liegt, so daß das in ihnen enthaltene Wasser so weit verdunstet, daß sie in Trocken- und Darräumen vollständig getrocknet werden können. Im Anschluß hieran erfolgt die Vermahlung zu vollständig feinem Mehl, was nach diesem Vorbereitungsprozeß erst wirklich möglich ist. Das so erhaltene Mehl wird mit dem Nachmehl vermischt.

Die Bereitung des Brotes erfolgt also aus zwei Mehlsorten, dem weißen, etwa 60% vom Getreidekorn ausmachenden Feinmehl, und dem präparierten noch etwa 35% darstellenden Mehle (etwa 5% gehen verloren) und zwar in der Weise, daß aus dem weißen Mehle in einer solchen Menge, wie es der Bäcker gewöhnt ist, wenn nicht alles verwendet werden soll, der Sauer- oder ein Hefevorteig hergestellt wird, alles noch übrige Mehl, einschließlich des präparierten, mit den nötigen Flüssigkeiten und sonstigen Zutaten dem reifen Vorteige zur Teigbereitung zugefügt und das Brot wie gewöhnlich gebacken wird.

Beispiel: 100 kg Getreide sollen verarbeitet werden; der Bäcker erhält erstens 60 kg weißes Mehl, das mit der nötigen Hefe oder Sauerteig und durchschnittlich 36 l Wasser oder Milch zum Vorteige verarbeitet wird, zweitens etwa 35 kg präpariertes Mehl, das mit den nötigen Zutaten (Salz usw.) und durchschnittlich 42 l Wasser oder Milch dem reifen Vorteige beigefügt wird. Dann wird der Teig sogleich fertig gemacht und im übrigen wie gewöhnlich verfahren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Brot, bei welchem Feinmehl und Kleie für sich behandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus dem Feinmehl allein der Vorteig gemacht, sodann erst die durch feuchte Hitze aufgeschlossene sowie zweckmäßig bei hoher Anfangs-

temperatur getrocknete, dann fein gemahlene Kleie mit dem Nachmehl zum reifen Vorteig zugesetzt wird, wonach sofort der Teig fertig bereitet, Brot aufgemacht und gebacken wird."

Zu bemerken ist hierzu noch, daß neuerdings von dem Inhaber eine wesentliche Vereinfachung des Aufschließungsverfahrens gefunden worden ist.

Die Untersuchung hatte sich zu erstrecken:

1. Auf die Zusammensetzung der Produkte des Mahlverfahrens und auf die Veränderungen, welche die Kleie durch das Aufschließungsverfahren erfahren hatte.
2. Auf die Nachprüfung der Backvorschrift.
3. Auf die Ausnutzbarkeit im Vergleich mit dem heutigen Soldatenbrot.

Die drei Mahlprodukte hatten folgende Zusammensetzung:

	Wasser	In der Trockensubstanz		
		Stickstoff-substanz	Asche	Phosphor-säure
Feinmehl (60 % des Korns)	11,98	7,31	0,67	0,31
Nachmehl (15 % des Korns)	11.0	11,75	1,69	0,66
Aufgeschlossene Kleie (25 % des Korns) . .	7,32	14,62	4,16	2,09

Hieraus läßt sich berechnen, daß der vermahlene Roggen ungefähr die nachstehende Zusammensetzung gehabt haben muß: Stickstoffsubstanz 9,79 %, Asche 1,68 %, Phosphorsäure 0,70 %. Das Korn ist also verhältnismäßig stickstoffarm gewesen.

Das Aufschließungsverfahren soll zur Folge haben, daß bis zu 57 % der Kleie im Wasser löslich werden. Bei den Untersuchungen des Laboratoriums wurden so hohe Löslichkeitsverhältnisse niemals gefunden. Wasser von 20° löste von einer Probe 39,66 % des wasserfreien aufgeschlossenen Mehles, von einer zweiten Probe nur 35,39 %. Die Kleie hatte in unaufgeschlossenem Zustande 25,85 bezw. 23,83 % wasserlösliche Stoffe enthalten.

In Wasser von 100° war die Löslichkeit der aufgeschlossenen Kleie nicht ganz so groß, wie in solchem von Zimmertemperatur (20°). Sie wurde zu 34,91 bezw. 38,32 % ermittelt. Von der nicht aufgeschlossenen Kleie lösten sich in Wasser von 100° 31,20 bezw. 35,84 %. — Diese Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß 25 g Kleienmehl mit 250 g Wasser übergossen und

$^1/_2$ Stunde lang geschüttelt wurden. In einem Teile des Filtrates wurde dann die Bestimmung nach den bekannten Methoden ausgeführt.

Weitere Veränderungen des Kleienmehles bei der Aufschließung sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Untersuchung der Kleie.

	Probe I		Probe II	
	vor der Aufschließung	nach der Aufschließung	vor der Aufschließung	nach der Aufschließung
Wasser	11,77	11,21	11,91	10,82
In der Trockensubstanz.				
Maltose	1,27	11,88	1,20	17,10
Wasserlösliche Substanz bei 20 Grad	25,83	35,39	23,83	39,66
Davon Asche	3,60	3,89	2,73	3,36
„ Phosphorsäure	1,11	1,25	0,85	0.93
Wasserlösliche Substanz bei 100 Grad	31,20	34,91	35,84	38,32
Davon Asche	3,83	3,56	3,32	3,37
„ Phosphorsäure	0,789	0,89	0,71	0,91
Rohfaser nach Lebbin	23,14	22,10	23,61	21,98

Dem Aufschließungsverfahren wird die Eigenschaft nachgerühmt, etwa 15 bis 32% der Kleie in Fruchtzucker überzuführen. Ob überhaupt diese Zuckerart entsteht, wurde nicht untersucht. Bekanntlich wird durch die Wirkung der in der Kleie vorhandenen Fermente Stärke in Maltose übergeführt. Deshalb wurde der Bestimmung der löslichen Zuckerart die Methode zugrunde gelegt, welche für Maltose von Wein angegeben worden ist.

Zur Bestimmung der Maltose wurde Wasser von 0° verwandt, um die Möglichkeit auszuschließen, daß Fermente in Tätigkeit treten und während der Untersuchung noch Maltose erzeugen konnten. Die Kleie wurde mit dem Wasser $^1/_2$ Stunde geschüttelt, und die Lösung, um jede Erwärmung zu vermeiden, im Eisschrank filtriert. Es ergab sich dabei, daß in einem Kleienmuster die Maltose durch das Aufschließungsverfahren um 10,61%, in einem anderen Muster um 15,90% vermehrt worden war.

Das Analysenergebnis läßt keine weiteren bemerkenswerten Veränderungen erkennen. Zu erwähnen wäre noch, daß die Fermente der Kleie durch die Aufschließung sehr geschwächt, wenn nicht teilweise unwirksam gemacht werden. Sie zerlegen Wasserstoffsuperoxyd erst, nachdem sie längere Zeit damit in Berührung gewesen sind. Für den Verlauf des Backprozesses und für die Brotbereitung mag dieses wohl von Bedeutung sein.

Die Backvorschrift wurde im Laboratorium durch zwei Backversuche nachgeprüft, an denen sich der Patentinhaber als technischer Sachverständiger selbst beteiligte. Einer von diesen Versuchen soll hier näher beschrieben werden:

Morgens um 9 Uhr wurde ein frischer Sauerteig aus einer benachbarten Bäckerei entnommen und mit Kommißbrotmehl weitergeführt; nachdem der Teig bis mittags 1 Uhr bei 25° gehalten worden war, war er hinreichend kraus geworden, um zu dem Backversuch mit den Schlüterschen Mehlprodukten verwendet werden zu können. 100 g des Sauers wurden mit 290 g Feinmehl und 175 g Wasser von 25° zum Vollsauer angesetzt. Um 5 Uhr nachmittags konnte zu der eigentlichen Brotbereitung übergegangen werden. Es wurden dem Vollsauer 77 g Nachmehl, 83 g Kleienmehl sowie die für diese Mengen erforderlichen 160 g Wasser und das Kochsalz zugesetzt. Die zum Vollsauer verwandte Menge Feinmehl war absichtlich etwas kleiner bemessen worden, als sie nach dem richtigen Verhältnis der einzelnen Mehlprodukte zum Roggenkorn hätte sein sollen. 50 g Feinmehl waren zurückbehalten worden, um mit der entsprechenden Menge Wasser, 30 g, dem fertigen Brotteig zugesetzt zu werden. Dadurch sollte nach den Angaben des Patentinhabers erzielt werden, daß der Brotteig schneller und gleichmäßiger aufging. Wie aus der Versuchsanordnung hervorgeht, wurde das Aufnahmevermögen für Wasser bei dem Feinmehl mit 60 auf 100 Teile Mehl, bei dem Nachmehl und dem Kleienmehl mit 100 auf 100 Teile veranschlagt.

Um $^1/_2$ 7 Uhr abends waren zwei Brote fertig geformt. Sie wurden bis 7 $^1/_4$ Uhr warm gestellt. Alsdann waren sie genügend aufgegangen und im Innern recht „kraus“. Sie wurden in den Backofen geschoben, der auf 260° erwärmt war. Das erste Brot wurde um 7 Uhr 45 Min., das zweite um 7 Uhr 50 Min. herausgenommen. Das erste Brot war sehr gut geraten. Es hatte ein spezifisches Gewicht von 0,54 g bei einem absoluten Gewicht von 408 g. Im Innern war es gleichmäßig und ohne Fehler. Das zweite Brot war etwas zu lange im Ofen gewesen, es war daher oben stark gebräunt. Im übrigen hatte es aber dieselben vorzüglichen Eigenschaften wie das erste. Das spezifische Gewicht war 0,512 bei einem absoluten Gewicht von 397 g. Die Gewichte wurden 24 Stunden nach dem Erbacken ermittelt. Die Messung des Brotvolumens, die der Berechnung des spezifischen Gewichtes zugrunde gelegt wurde, war nach dem Verfahren von Sell ausgeführt worden. Gebacken wurde in einem Christschen Backofen, dessen Mantel eine Füllung mit hochsiedendem Mineralöl erhalten hatte. Unter Verwendung eines Rück-

[illegible] wurde der Backofen bis zum Siedepunkte des Mineralöls erhitzt. Die Temperatur im Innern des Ofens blieb bei 260° konstant.

Der Geschmack des gebackenen Brotes war gut und unterschied sich nicht wesentlich von dem des Originalbrotes aus der Schlüterschen Bäckerei in Foerderstedt. Die Farbe war ungewöhnlich dunkel, fast kaffeebraun. Ueber den Geschmack des Schlüterbrotes überhaupt wäre zu sagen, daß er aromatischer ist als der des Soldatenbrotes. Ob er auch angenehmer ist, läßt sich natürlich nicht objektiv entscheiden. Dem einen gefällt das Schlüterbrot besser wegen seines milden Geschmackes, ein anderer mag dagegen das kernige Soldatenbrot vorziehen. Immerhin darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß das von Schlüter zu Ausnutzungsversuchen gelieferte Brot solchen Beifall gefunden hat, daß es auch von Personen, die an den Ausnutzungsversuchen nicht beteiligt waren, gerne gegessen wurde.

Ausnutzungsversuche.

Es konnte nicht Aufgabe der Versuche sein, zu allen den Eigenschaften, welche die Reklame dem Brote nachrühmt, Stellung zu nehmen. Die Ausnutzungsversuche beschränken sich deshalb darauf, festzustellen, ob die für die Ernährung wesentlichsten Bestandteile des Roggenmehls durch das Mahl- und Aufschließungsverfahren tatsächlich leichter ausnutzbar gemacht werden.

Aus der Zusammenstellung der Versuchsergebnisse geht hervor, daß zwischen dem Schlüterbrot und dem heutigen vorschriftsmäßigen Soldatenbrot mit 15% Kleienauszug in der Ausnutzung der gesamten Trockensubstanz, sowie der Kohlehydrate (als welche die Differenz zwischen Trockensubstanz und Asche + Stickstoffsubstanz in Ansatz gebracht wurde) keine bemerkenswerten Verschiedenheiten bestehen. Wohl bestand aber ein Unterschied in der Beschaffenheit der Kote. Die vom Soldatenbrot herrührenden Kote waren wasserreicher. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die sauren Brote den Darm mehr anregen, als die weniger sauren. Im vorliegenden Falle war das Soldatenbrot etwas stärker gesäuert, als das Schlüterbrot.

Für Vergleiche über die Ausnutzbarkeit der Einzelbestandteile ist ein Rückblick auf die Zusammensetzung des Mehles bezw. der verschiedenen Mahlprodukte notwendig. Wir haben aus der Analyse derselben ersehen, daß der von Schlüter verwandte Roggen zu den an Stickstoffsubstanz ärmeren Sorten gehört. Deutlich geht dieses auch weiter aus den Analysen der Brote hervor, die zu den einzelnen Ausnutzungsversuchen verwandt wurden. Diese Analysen sind der

Uebersichtlichkeit halber nochmals in folgender Tabelle zusammengestellt.

Versuchsnummer und Brotsorte	In der Trockensubstanz				
	Stickstoff	Kohlehydrate (aus d. Differenz)	Asche	Phosphorsäure	Kochsalz (in d. Asche)
I. Schlüterbrot	1,41	88,66	2,53	0,79	0,97
II. „	1,52	88,13	2,36	0,78	0,82
III. „	1,25	89,66	2,53	0,80	1,04
IV. „	1,59	87.92	2,14	0,80	0,45
V. „	1,52	87,88	2,62	0,84	0,82
VI. „	1,52	87,88	2,62	0,84	0,82
VII. „	1,25	89,66	2,53	0,80	1,04
VIII. „	1,59	87,92	2,14	0,80	0,45
IX. Soldatenbrot	1,53	88,50	2,37	0,56	1,31
X. u. XI. „	1,58	88,00	2,17	0,57	1,12

Wir ersehen daraus, daß im Schlüterbrot weniger Stickstoffsubstanz enthalten ist, als im Soldatenbrot, trotzdem diesem die stickstoffreiche Kleie größtenteils entzogen ist, während jenes sämtliche Kleie enthält. Die Versuche haben zwar für das Soldatenbrot eine bessere Ausnutzbarkeit des Stickstoffs ergeben, als für das Schlüterbrot; es ist aber anzunehmen, daß die gefundenen Verhältnisse sich noch etwas zu Gunsten des Schlüterbrotes verschieben werden, wenn dieses aus ebenso stickstoffreichem Korn hergestellt wird, wie das zum Vergleich herangezogene Soldatenbrot.

Die Mineralbestandteile sind bei den Versuchen mit Soldatenbrot um ein geringes besser ausgenutzt worden, als bei denjenigen mit Schlüterbrot. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, daß das Soldatenbrot etwas stärker gesalzen ist.

Leider ist es infolge des beträchtlichen Kochsalzgehaltes nicht möglich, festzustellen, wieviel von den natürlichen Mineralstoffen des Roggenkorns resorbiert wird, weil je nach der Art der Verbrennung wechselnde Mengen von Kochsalz verloren gehen. Dadurch verliert überhaupt der Vergleich der resorbierten Mineralstoffe sehr an Wert. Soll derselbe angestellt werden, so ist der Kochsalzgehalt unbedingt zu berücksichtigen. Von der Berechnung der resorbierten Mengen kochsalzfreier Mineralstoffe wurde jedoch Abstand genommen, weil eine solche Berechnung nicht einwandfrei sein kann.

Eine günstige Wirkung des Aufschließungsverfahrens war an der Resorbierbarkeit der Phosphorsäure zu erkennen. Der Gehalt an Phosphorsäure war bei dem Schlüterbrot anderthalbmal so hoch wie beim Soldatenbrot. Die Phosphorsäure war aber, obschon sie zum größten Teil der Kleie entstammt, in höherem Grade

resorbierbar als die des Soldatenbrotes mit 15 % Kleieauszug. Daraus geht hervor, daß mit dem Schlüterschen Vollkornbrot auch quantitativ erheblich mehr resorbierbare Phosphorsäure genossen wird, als mit dem Soldatenbrot. Dieses wird durch folgende Ueberlegung erklärt.

Bei Versuch V sind 1334 g Brot genossen worden. Diese enthielten 6,56 g Phosphorsäure. Die gesamte Phosphorsäure wurde zu 60,06 % resorbiert. Also sind bei diesem Versuch 3,92 g verwertbare Phosphorsäure eingenommen worden. Dieses ist der am günstigsten ausgefallene Versuch. Vergleicht man damit den günstigsten Versuch mit Soldatenbrot, d. i. No. IX, so kommt man zu folgendem Ergebnis: 1278 g Brot enthielten 4,45 % Phosphorsäure, wovon 49,89 % ausnutzbar waren. Bei diesem Versuch sind also 2,21 g verwertbare Phosphorsäure eingenommen worden.

Die in derselben Weise ausgeführte Berechnung der am ungünstigsten ausgefallenen Versuche ergab für Schlüterbrot 1,81 g (Versuch VII), für Soldatenbrot 1,43 g (Versuch XI) ausnutzbare Phosphorsäure als die Menge, welche bei einem zweitägigen Versuch genossen wurde. Es werden also tatsächlich durch das Schlütersche Brotbereitungsverfahren einige Vorteile erzielt. Die Frage, ob diese in der sogenannten Aufschließung der Kleie oder in dem Wesen der Teigbereitung zu suchen sind, kann auf Grund der Versuche nicht entschieden werden. Die Veränderung, welche die Kleie durch das Aufschließungsverfahren in bezug auf die Erhöhung der löslichen Kohlehydrate erfährt, dürfte nicht allzu hoch zu bewerten sein. Auch bei dem gewöhnlichen Backverfahren wird ein erheblicher Teil der Stärke in lösliche Form übergeführt. Ich möchte die höhere Ausnutzbarkeit der Mineralstoffe in erster Linie auf die bessere Zerkleinerung der Kleie zurückführen, die durch das Aufschließungsverfahren ermöglicht wird. Die Fermente der Kleien, denen vielleicht ein nachteiliger Einfluß auf die Verdauung zuzuschreiben ist, erleiden zwar ebenfalls nachweisbare Veränderungen — sie zerlegen Wasserstoffsuperoxyd erst nach längerer Berührung mit demselben —; dieser Tatsache dürfte aber nur beschränkte Bedeutung beizumessen sein, da die Fermente in anderem Brot auch bereits abgeschwächt sind, wenn dieses genossen wird.

Schlußsätze.

1. Der Roggen, von dem die Mahlprodukte stammten, gehörte zu den stickstoffärmeren Sorten.

2. Die Angaben des Patentinhabers über den Gehalt der aufgeschlossenen Kleie an löslichen Stoffen wurden durch die Unter-

suchung nicht vollkommen bestätigt. Wohl wurde nachgewiesen, daß bei dem Aufschließungsverfahren größere Mengen Maltose gebildet werden, und daß infolgedessen die wasserlösliche Substanz vermehrt wird.

3. Die Behauptung, daß die Aleuronatkügelchen der Kleber-Zellenschicht durch das Verfahren frei werden, ist nur in ganz engen Grenzen berechtigt; nämlich nur in soweit, als die aufgeschlossene Kleie leichter zu feinerem Mehl vermahlen werden kann, als die nicht aufgeschlossene.

4. Die Zellulose wird, wie aus der Rohfaserbestimmung hervorgeht, durch das Aufschließungsverfahren nicht verändert.

5. Daß die Phosphate chemisch verändert werden, konnte durch die Versuche nicht erwiesen werden. Sie werden aber durch die feinere Vermahlung der Verdauung zugänglicher und deshalb auch besser ausgenutzt.

6. Der Ausnutzungsverlust war bei dem Genuß des Schlüterschen Vollkornbrots nicht wesentlich größer, als bei dem Soldatenbrot mit 15 % Kleieauszug. Der Verlust an Stickstoffsubstanz, der beim Schlüterschen Vollkornbrot größer war als beim Soldatenbrot, wurde durch den kleineren Verlust an Mineralstoffen so ausgeglichen, daß der Verlust an Trockensubstanz bei beiden Brotsorten derselbe wurde. Die Ausnutzbarkeit der Stickstoffsubstanz erreichte in dem Schlüterschen Vollkornbrot also nicht denselben Grad, wie in dem heutigen Soldatenbrot. Dagegen wurde die Resorbierbarkeit der Mineralstoffe, besonders der Phosphorsäure durch das Aufschließungsverfahren, beträchtlich erhöht.

7. Die Trennung des Mahlproduktes in Feinmehl, Nachmehl und Kleienmehl ermöglicht eine sorgfältigere Führung der Sauerteiggärung. Nach dem Patentanspruch wird diese zunächst mit dem Feinmehl allein begonnen. Erst kurz vor der Aufmachung des Brotteiges werden Nachmehl und Kleienmehl zugesetzt. Vom bäckereitechnischen Standpunkte dürfte dieses Verfahren wohl als Vervollkommnung anzusehen sein.

8. Das Schlüterbrot wurde von den zu den Ausnutzungsversuchen herangezogenen Personen im allgemeinen als bekömmlicher bezeichnet als das heutige Soldatenbrot. Einige Personen fanden es jedoch indifferent im Geschmack, weil es immer verhältnismäßig wenig gesäuert war. Die Säuerung würde sich aber je nach Geschmack vermehren lassen.

9. Der vom Schlüterbrot herrührende Kot war immer wasserärmer als der vom Soldatenbrot. Dieses dürfte auf den Unterschied in der Säuerung zurückzuführen sein und in dem Sinne erklärt werden können, daß das weniger gesäuerte Brot den Darm weniger anregt.

10. Die verschiedenen Proben Kleienmehl, die untersucht wurden, waren nicht gleichmäßig aufgeschlossen. Es lag dieses daran, daß

dem Patentinhaber damals noch keine genügenden maschinellen Anlagen zur Verfügung standen.

Versuch I.

Vom 14. bis 17. April 1907.

Versuchsperson: Sch., Laboratoriumsdiener, von früheren Versuchen her mit der Technik der Ausnutzungsversuche vertraut. Alter 42 Jahre. Ernährungszustand gut und normal. Das Morgengewicht betrug 78,5 kg am ersten, 77,5 am zweiten, 76,5 am dritten, 76,5 am vierten Tage.

Abgrenzung: Am ersten Tage, nachmittags 3 Uhr, wurden 2 Liter Milch, 75 g weicher Käse und Weizenbrot nach Geschmack genossen. Am zweiten und dritten Tage erfolgte dann die Broteinnahme und am vierten Tage, morgens 8 Uhr, wurde als Abschluß grobes Roggenschrotbrot gegeben.

Brot: Am 15. wurden 590 g, am 16. 485 g gegessen; an beiden Tagen wurden außerdem je 2 Flaschen helles Berliner Lagerbier gewährt. Das Brot enthielt 33,03 % Wasser und in der Trockensubstanz 1,41 % Stickstoff, 2,53 % Asche, 0,97 % Kochsalz, 0,79 % Phosphorsäure.

Kot: Die Abgrenzung war in beiden Fällen gut. Der Kot war von dunkler lehmartiger Beschaffenheit und wog frisch 265 g. Er bestand aus 72,09 % Wasser und enthielt in der Trockensubstanz 6,21 % Stickstoff, 12,90 % Asche, 0,51 % Kochsalz. 5,29 % Phosphorsäure.

	Trockensubstanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure P_2O_5
Die Brotmeng., welch. gegessen wurde, betrug 1075 g. Sie enthielt	719,9 g	638,2 g	10.1 g	18,21 g	5,69 g
Die ausgeschiedene Kotmenge betrug 265 g. Diese enthielt	71,57 g	34,56 g	4,44 g	9,23 g	3,78 g
Ausnutzung in % .	90,06	94,59	56,04	49,31	33,43
Verlust in %	9,94	5,41	43,96	50,69	66,57

Versuch II.

Vom 28. bis 31. Mai.

Versuchsperson: Wie bei Versuch I. Körpergewicht 78,5 kg am ersten, 77,75 kg am zweiten, 77,75 kg am dritten und 77 kg am vierten Tage.

Abgrenzung: Es wurden am ersten Tage 4 h. p. m. und am vierten Tage 8 h. a. m. je 2 Liter Milch, 150 g Weizenbrot und 75 g weicher Käse gegessen.

Brot: Die eingenommene Menge betrug am zweiten Tage 680 g, am dritten Tage 465 g Brot. Dieses enthielt 36,19 % Wasser und in der Trockensubstanz 1,52 % Stickstoff, 2,36 % Asche, 0,82 % Kochsalz, 0,78 % Phosphorsäure. Als Getränk wurden für jeden Tag 2 Flaschen helles Berliner Lagerbier gewährt.

Kot: Beginn des Brotkots am 29., $7^3/_4$ h. a. m. = 80 g
weiterer Brotkot „ 30., $7^1/_2$ h. a. m. = 170 g
letzter „ „ 31., $7^1/_2$ h. a. m. = 100 g
zusammen 350 g.

Die Abgrenzung war in beiden Fällen gut und der Kot von normaler Beschaffenheit, wie bei dem vorhergehenden Versuch. Er enthielt 72,57 % Wasser und in der Trockensubstanz 5,43 % Stickstoff, 11,71 % Asche, 0,16 % Kochsalz, 2,79 % Phosphorsäure.

	Trockensubstanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure P_2O_5
Die Brotmeng., welch. gegessen wurde, betrug 1145 g. Darin waren enthalten . .	731,7 g	644,9 g	11,12 g	17,26 g	5,70 g
Ausgeschiedene Kotmenge 350 g. Darin waren enthalten . .	89,6 g	43,93 g	5,69 g	10,49 g	3,59 g
Ausnutzung in % .	87,7	93,15	48,33	39,20	37,02
Verlust in %	12,3	6,85	51,17	60,8	51,1

Versuch III.

Vom 4. bis 7. Juni.

Versuchsperson: Wie bei Versuch I. Körpergewicht 78,5 kg am ersten, 77,5 kg am zweiten, 77,5 kg am dritten, 77 kg am vierten Tage.

Abgrenzung: Normal wie bei Versuch II. Sie wurde mit Milch und Käse bewirkt und gelang gut.

Brot: Am zweiten Tage wurden 625 g, am dritten Tage 585 g Brot mit je 75 g filtriertem, stickstofffreiem Butterfett gegessen.

Das Brot enthielt 36,66 % Wasser und in der Trockensubstanz 1,25 % Stickstoff, 2,53 % Asche, 1,04 % Kochsalz, 0,80 % Phosphorsäure, 0,52 % Aetherextrakt.

Kot: Am 6., $7^3/_4$ h. a. m. 58 g Kot, sehr fest,
„ 7., $7^3/_4$ h. a. m. 195 g „ lehmartig,
„ 8., $4^3/_4$ h. p. m. 65 g „ „
zusammen 318 g

Zusammensetzung des Kotes: 72,86 % Wasser und in der Trockensubstanz 6,11 % Stickstoff, 8,78 % Asche, 0,16 % Kochsalz, 3,76 % Phosphorsäure, 8,182 % Aetherextrakt.

	Trockensubstanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure P_2O_5
Die Menge des eingenommenen Brotes betrug 1210 g. Darin waren enthalten . .	766,4 g	687,1 g	9,58 g	19,38 g	6,13 g
Der ausgeschied. Kot betrug 318 g. Darin waren enthalten . .	86,3 g	45,15 g	5,27 g	7,57 g	3,24 g
Ausnutzung in % .	88,74	93,43	44,91	60,96	47,14
Verlust in %	11,26	6,57	55,09	39,04	52,86

Versuch IV.

Vom 11. bis 14. Juni.

Versuchsperson: Wie bei Versuch I. Das Körpergewicht betrug 79 kg am ersten, 78 kg am zweiten, 77 kg am dritten und 77 kg am vierten Tage.

Abgrenzung: Wie bei Versuch II. Der Milchkot war von dem Brotkot leicht zu trennen.

Brot: Gegessen wurden am zweiten Tage 680 g Brot und 75 g stickstofffreies Butterfett, am dritten Tage 484 g Brot und 75 g stickstofffreies Butterfett. Zusammensetzung des Brotes: 39,84 % Wasser und in der Trockensubstanz 1,59 % Stickstoff, 2,14 % Asche, 0.45 % Kochsalz, 0,80 % Phosphorsäure, 0,67 % Aetherextrakt. Getränk: 2 Flaschen helles Lagerbier für den Tag und Wasser nach Belieben.

Kot: Ausgeschieden wurden am 13., 7 3/4 h. a. m. 155 g (fest),
„ 14., 7 3/4 h. a. m. 190 g
„ 15., 7 3/4 h. a. m. 30 g
zusammen 375 g.

Zusammensetzung des Kotes: 75,88 % Wasser und in der Trockensubstanz 6,75 % Stickstoff, 8,86 % Asche, 0,722 % Kochsalz, 3,45 % Phosphorsäure, 5,89 % Aetherextrakt.

	Trockensubstanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure P_2O_5
Die Menge des eingenommenen Brotes betrug 1164 g. Diese enthielt	700,2 g	615,6 g	11,13 g	14,98 g	5,60 g
Der ausgeschied. Kot betrug 375 g. Darin waren enthalten . .	90,4 g	45,26 g	5,75 g	8,06 g	3,12 g
Ausnutzung in % .	87,09	92,65	46,64	46,58	44,3
Verlust in %	12,91	7,35	53,36	53,42	55,7

Versuch V.

Vom 21. bis 24. Mai.

Versuchsperson: Dr. P., 29 Jahre alt, von kleiner und schlanker Statur. Körpergewicht 70 kg am ersten, 69 kg am zweiten und dritten, 68,5 kg am vierten Tage.

Die Abgrenzung wurde wie bei Versuch II bewirkt. Sie war gut.

Brot: Gegessen wurden am zweiten Tage 730 g, am dritten Tage 604 g. Zusammensetzung des Brotes: 41,44 % Wasser und in der Trockensubstanz 1,52 % Stickstoff, 2,62 % Asche, 0,82 % Kochsalz, 0,84 % Phosphorsäure. Getränk: 2 Flaschen helles Lagerbier für den Tag und Wasser nach Belieben.

Kot:

Ausgeschieden wurden am 23., 10 h. a. m. 140 g von weicher Beschaffenheit,
„ 24., 1 h. p. m. 97 g „ fester „
„ 25., 9 h. p. m. 148 g „ „ „
zusammen 385 g.

Zusammensetzung des Kotes: 75,55 % Wasser und in der Trockensubstanz 5,38 % Sticksloff, 7,44 % Asche, 0.27 % Kochsalz, 2,79 % Phosphorsäure.

	Trockensubstanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure P_2O_5
Die Menge des eingenommenen Brotes betrug 1334 g. Diese enthielt	781,2 g	686,5 g	11,87 g	20,46 g	6,56 g
Der ausgeschiedene Kot wog 385 g und enthielt	94,14 g	55,49 g	5,06 g	7,00 g	2,62 g
Ausnutzung in % .	87,95	91,92	57,34	65,78	60,06
Verlust in %	12,05	8,08	42,66	34,22	39,94

Versuch VI.

Vom 21. bis 25. Mai.

Versuchsperson: S., 37 Jahre alt, große Statur und in normalem Ernährungszustande. Körpergewicht 90 kg am ersten Tage, 89,750 kg am zweiten, 89 kg am dritten und 88,250 kg am vierten Tage.

Die Abgrenzung sollte wie bei den vorhergehenden Versuchen bewirkt werden, gelang jedoch nicht in vollkommen befriedigender Weise.

Brot: Gegessen wurden am zweiten Tage 532 g, am dritten Tage 418 g. Zusammensetzung: 41,44 % Wasser und in der Trockensubstanz 1,52 % Stickstoff, 0,82 % Kochsalz, 2,62 % Asche, 0,84 % Phosphorsäure. Getränk: täglich 2 Flaschen helles Lagerbier und Wasser nach Belieben.

Kot: Erster Brotkot am 24., 10 h. a. m. 127 g, von weicher, fast breiiger Konsistenz. Der Rest des Brotkotes, 160 g, wurde am 26, 1/2 1 h. p. m., abgegeben, er war äußerst hart und etwas blutig. Das Blut konnte jedoch fast vollständig entfernt werden. Die Abgrenzung gegen den abschließenden Milchkot war nicht ganz gut. Zusammensetzung: 73,87 % Wasser und in der Trockensubstanz 5,16 % Stickstoff, 9,15 % Asche, 0,24 % Kochsalz, 3,40 % Phosphorsäure.

	Trockensubstanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure P_2O_5
Die Broteinnahme betrug 950 g. Darin waren enthalten . .	556 g	488,6 g	8,45 g	14,54 g	4,67 g
187 g Kot wurden ausgeschied. Darin waren enthalten . .	48,8 g	28,64 g	2,51 g	4,46 g	1,66 g
Ausnutzung in % .	91,22	94, 14	70,24	69,30	64,45
Verlust in %	8,78	5,86	29.76	30,70	35,55

Versuch VII.

Vom 4. bis 7. Juni.

Versuchsperson: St. 32 Jahre alt; von großer, schlanker Statur, Körpergewicht 73 kg am ersten Tage. Am zweiten Tage ging das Körpergewicht auf

72,5 kg zurück und wurde am dritten und vierten Tage in derselben Höhe gefunden.

Abgrenzung: Wie bei den vorhergehenden Versuchen. Sie gelang gut.

Brot: Gegessen wurden am zweiten Tage 578 g, am dritten Tage 586 g, dazu täglich 75 g filtriertes Butterfett. Zusammensetzung: 36,65 % Wasser und in der Trockensubstanz 1,25 % Stickstoff, 1,04 % Kochsalz, 2,53 % Asche, 0,8 % Phosphorsäure, 0,52 % Aetherextrakt. Getränk: täglich 2 Flaschen helles Lagerbier und Wasser nach Belieben.

Kot: Am 6., 8¹/₄ h. a. m. 125 g weicher, lehmartiger Kot,
„ 7., 8¹/₄ h. a. m. 90 g fester Kot,
„ 8., 1³/₄ h. p. m. 105 g harter „

Zusammensetzung: 72,57 % Wasser und in der Trockensubstanz 5,43 % Stickstoff, 0,59 % Kochsalz, 11,83 % Asche, 4,54 % Phosphorsäure, 10,42 % Aetherextrakt.

	Trockensubstanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure P_2O_5
Die Broteinnahme betrug 1146 g, darin waren enthalten . .	725,8 g	650,7 g	9,07 g	18,36 g	5,80 g
320 g Kot wurden ausgeschieden. Darin waren enthalten. .	87,77 g	48,6 g	4,76 g	9,33 g	3,98 g
Ausnutzung in % .	87,91	92,53	47,42	49,19	31,38
Verlust in %	12,09	7,47	52,58	50,81	68,62

Versuch VIII.

Vom 11. bis 14. Juni.

Versuchsperson: F. 27 Jahre alt. Große Figur, etwas zur Korpulenz neigend. Das Körpergewicht betrug 87 kg am ersten, 86,5 kg am zweiten, 86 kg am dritten, und 85,750 kg am vierten Tage. F. hatte einen früheren Versuch, bei dem Fett nicht genossen wurde, abbrechen müssen, weil der Stuhl so ungewöhnlich hart ausfiel, daß er erhebliche Blutungen bei der Entleerung verursachte.

Abgrenzung: Sie wurde wie bei Versuch II durchgeführt und gelang infolge der Zugabe von Butterfett sehr gut.

Brot: Gegessen wurden am zweiten Tage 675 g, am dritten Tage 545 g, jedesmal mit 75 g filtriertem Butterfett. Zusammensetzung des Brotes: Wasser 39,84 % und in der Trockensubstanz Stickstoff 1,59 %, Asche 2,14 %, Kochsalz 0,45 %, Phosphorsäure 0,80 %, Aetherextrakt 0,67 %. Als Getränk wurden täglich 2 Flaschen helles Lagerbier und Wasser nach Belieben gestattet.

Kot: Der Kot war von fester Beschaffenheit. Die Entleerungen fanden statt
am 13., 12¹/₂ h. p. m. 32 g,
„ 14., 12 h. m. 70 g,
„ 15., 8¹/₂ h. a. m. 100 g,
zusammen 202 g.

Zusammensetzung des Kotes: Wasser 75,88 % und der Trockensubstanz, Stickstoff 6,57 %, Asche 11,30 %, Kochsalz 1,02 %, Phosphorsäure 3,45 %, Aetherextrakt 5,89 %.

	Trockensubstanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure P_2O_5
Die Broteinnahme betrug 1220 g; darin waren enthalten . .	733,9 g	645,3 g	11,67 g	15,7 g	5,87 g
202 g Kot wurden ausgeschieden; darin waren enthalten . .	63,6 g	38,8 g	2,81 g	7,18 g	2,83 g
Ausnutzung in % .	86,56	91,34	93,99	75,87	51,79
Verlust in %	13,44	8,66	6,01	24,13	48,21

Vergleichsversuche mit Soldatenbrot.

Versuch IX.

Vom 24. bis 27. Juni.

Versuchsperson Sch. wie bei Versuch I. Das Körpergewicht betrug am 1. Tage 79 kg, am 2. 78 kg, am 3. u. 4. Tage 77 kg.

Abgrenzung wie bei Versuch II.

Brot: Es wurden gegessen am 25. 670 g, am 26. 608 g, jedesmal mit 75 g filtriertem Butterfett. Zusammensetzung des Brotes: Wasser 37,74 % und in der Trockensubstanz Stickstoff 1,53 %, Asche 2,37 %, Kochsalz 0,87 %, Phosphorsäure 0,56 %, Aetherextrakt 0,56 %.

Als Getränk wurden täglich 2 Flaschen helles Lagerbier und Wasser nach Belieben gestattet.

Kot: Am 26., 7½ h. a. m. wurden 160 g, am 27., 7½ h. a. m. 205 g, am 28., 8¾ h. a. m. 30 g, zusammen also 395 g Kot ausgeschieden. Der Kot hatte breiige Konsistenz und war folgendermaßen zusammengesetzt: Wasser 78,83 % und in der Trockensubstanz Stickstoff 5,66 %, Asche 9,76 %, Kochsalz 0,43 %, Phosphorsäure 2,60 %, Aetherextrakt 11,63 %.

	Trockensubstanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure P_2O_5
Die Broteinnahme betrug 1278 g. Darin waren enthalten . .	795,7 g	700,8 g	12,17 g	18,85	4,45 g
395 g Kot wurden ausgeschieden; darin waren enthalten . .	85,9 g	37,13 g	4,86 g	8,39 g	2,23 g
Ausnutzung in % .	89,2	94,71	60,06	55,50	49,89
Verlust in %	10,8	5,29	39,94	44,50	50,11

Versuch X.

Vom 8. bis 11. Juli.

Versuchsperson: F., wie bei Versuch VIII. Körpergewicht 87.5 kg am ersten, 86,5 kg am zweiten, 86,5 kg am dritten. 86 kg am vierten Tage.

Abgrenzung: Wie bei Versuch II. Sie gelang gut.

Brot: Gegessen wurden am zweiten Tage 730 g, am dritten Tage 510 g,

zusammen 1240 g Brot mit je 75 g filtriertem Butterfett. Die Zusammensetzung war: Wasser 38,48 %. und in der Trockensubstanz Stickstoff 1,58 %, Asche 2,17 %, Aetherextrakt 0,53 %, Phosphorsäure 0,57 %.

Kot: Der Kot war zunächst breiig, am letzten Tage ziemlich hart. Auch der harte Stuhl wurde verhältnismäßig leicht entleert. Am dritten Tage, 8 3/4 h. a. m., erschien der erste Brotkot. Es waren 70 g. Am vierten Tage, 8 3/4 h. a. m., wurden 120 g, und am fünften Tage, 8 1/2 h. a. m., 120 g Kot entleert. Insgesamt also 301 g.

Die Zusammensetzung war: Wasser 78,38 %, und in der Trockensubstanz Stickstoff 4,31 %, Asche 12,47 %, Phosphorsäure 4,48 %, Aetherextrakt 17,17 %.

	Trocken-substanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphor-säure P_2O_5
Die Broteinnahme betrug 1240 g. Darin waren enthalten . .	762,8 g	671,0 g	12,05 g	16,55 g	4,34 g
301 g Kot wurden ausgeschied. Darin waren enthalten . .	65,07 g	39,44 g	2,54 g	8,11 g	2,91 g
Ausnutzung in % . .	91,47	94,12	76,74	51,00	33,0
Verlust in %	8,53	5,88	23,26	49,00	67,0

Versuch XI.

Vom 8. bis 11. Juli.

Versuchsperson: St., wie bei VII. Körpergewicht: 73 kg am ersten, 72,5 kg am zweiten, 72,25 kg am dritten, 72 kg am vierten Tage.

Abgrenzung: Wie in den vorhergehenden Versuchen. Sie verlief nicht normal, da die V.-P. durch den überaus harten Milchkot an Blutabgang zu leiden hatte.

Brot: Gegessen wurden am zweiten Tage 525 g, am dritten Tage 610 g Brot mit je 75 g filtriertem Butterfett. Zusammen also 1115 g Brot. Die Zusammensetzung war wie bei Versuch X.

Kot: Der Versuch wurde durch geringen Blutabgang am ersten und zweiten Tage gestört. Das Blut konnte nur teilweise entfernt werden. Der Brotkot war durchweg breiig. Am dritten Tage, 8 1/2 h. a. m., begann die Ausscheidung, und zwar zunächst 143 g. Am vierten Tage, 8 1/2 h. a. m., wurden 210 g, und am fünften Tage, 8 3/4 h. a. m., noch 10 g Brotkot ausgeschieden. Die Zusammensetzung war: Wasser 78,59 %, und in der Trockensubstanz Stickstoff 5,49 %, Asche 7,78 %, Kochsalz 0,73 %, Phosphorsäure 2,67 %, Aetherextrakt 11,16 %.

	Trocken-substanz	In der Trockensubstanz			
		Kohlehydrate (Differenz)	Stickstoff	Asche	Phosphor-säure P_2O_5
Die Broteinnahme betrug 1135 g. Darin waren enthalten . .	698,2 g	614,1 g	11,03 g	15,15 g	3,97 g
363 g Kot wurden ausgeschied. Darin waren enthalten . .	77,7 g	45,0 g	4,26 g	6,04 g	2,07 g
Ausnutzung in % .	88,88	92,67	61,32	60,14	47,98
Verlust in %	11,12	7,33	38,68	39,86	52,02

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.
Ausnutzung in Prozenten.

	Versuchsperson	Trockensubstanz	Kohlehydrate	Stickstoff	Asche	Phosphorsäure
Versuch No. I, Schlüterbrot	Sch.	90,06	94,59	54,16	49,31	33,43
„ „ II, „	„	87,70	93,15	48,83	39,20	37,02
„ „ III, „	„	88,74	93,34	44,91	60,96	47,14
„ „ IV, „	„	87,09	92,65	46,64	46,53	44,29
„ „ V, „	P.	87,95	91,22	57,34	65,78	60,06
„ „ VI, „	S.	91,22	94,14	70,24	69,30	64,45
„ „ VII, „	St.	87,91	92,54	47,42	49,14	31,38
„ „ VIII, „	F.	86,56	93,99	75,87	54,21	51,79
Summa:		707,23	652,28	445,41	434,47	369,56
Für Schlüterbrot betrug mithin die durchschnittliche Ausnutzung in %		88,40	93,20	55,68	54,30	46,19
Versuch No. IX, Soldatenbrot	Sch.	89,20	94,71	60,06	55,50	49,89
„ „ X, „	F.	88,88	92,67	61,32	60,14	47,98
„ „ XI, „	St.	91,47	94,12	76,74	51,00	33,00
Summa:		269,55	281,50	198,12	166,64	130,87
Für Soldatenbrot betrug mithin die durchschnittliche Ausnutzung in %		89,85	93,83	66,04	55,54	43,62

V.

Aus dem hygienisch-chemischen Laboratorium der
Kaiser Wilhelms-Akademie.

Ueber Veränderungen von Rinder- und Schweinefett beim Ausschmelzen.

Von

Korpsstabsapotheker Dr. H. Strunk.

Die Fette, welche bei der Fabrikation der Armee-Gemüsekonserven Verwendung finden, sind frisches Schweineschmalz, Schweine-Speckfett aus geräuchertem Speck, und Rinderfett, sogenanntes Schloß-, Sack- oder Ausschnittfett. Diese Fette werden im Großbetriebe in Kesseln ausgelassen, deren Heizdampf Spannungen von mehreren Atmosphären Ueberdruck hat. Daß die Temperatur, bei der die Fette ausgeschmolzen werden, Einfluß auf die Beschaffenheit des Produktes hat, ist bekannt. Das beste amerikanische Schweineschmalz (Neutral Lard) wird deshalb ausschließlich bei niederen Temperaturen ausgelassen. Dagegen verwendet man bei den billigeren Sorten (Prime Steam Lard) Dampf und Druck. Benedikt-Ulzer (10) führt an, daß Ausschmelzen bei niedriger Temperatur einen niedrigeren Säuregrad ergibt, als solches bei höherer Temperatur.

Für die Haltbarkeit von Konserven, zu denen Rinder- und Schweinefette verarbeitet werden, wie z. B. die Armee-Gemüsekonserven von Erbsen, Bohnen und Linsen, sowie besonders für die Schmackhaftigkeit der Konserven ist die Beschaffenheit der Fette von großer Wichtigkeit. Es sollte deshalb durch die vorliegenden Untersuchungen, die von dem verstorbenen Korpsstabsapotheker Dr. Wintgen begonnen wurden, festgestellt werden:

1. inwiefern die längere Einwirkung der Temperatur von 133°, die einem Dampf von etwa zwei Atmosphären Ueberdruck entspricht, Veränderungen in den Fetten hervorruft,
2. wie sich die bei gesteigerter Ausschmelzdauer gewonnenen Fette bei der Lagerung verändern.

Bei der Vorbereitung des Untersuchungsmaterials wurde folgendermaßen verfahren: Das Liesen-, Speck- oder Rinderfett (Sackfett) wurde in einem Fleischwolf zerkleinert und in Ermanglung eines geeigneten Dampfkessels im Paraffinbade bei 133° ausgeschmolzen, also bei einer Temperatur, die auch beim Ausschmelzen im Dampfkessel angewandt wird. — Diese Temperatur entspricht ungefähr einer Dampfspannung von zwei Atmosphären Ueberdruck. — Ein Teil des Ausschmelzgutes blieb eine Stunde, ein anderer vier Stunden und ein dritter acht Stunden im Paraffinbade. Dann wurde das Fett durch ein Tuch abgegossen und die Grieben leicht ausgedrückt. Das heiß filtrierte Fett wurde in trockene Porzellantöpfe von etwa 80 ccm Inhalt gefüllt und mit Tierblase möglichst luftdicht zugebunden. Als Aufbewahrungsort diente ein trockener Keller. Die Proben wurden sämtlich vor Licht geschützt, weil Winkel (1) und H. Dietz (2) nachgewiesen haben, daß das Licht von großer Bedeutung für den Verlauf des Ranziditätsprozesses ist.

Durch die Arbeiten von Spaeth (3) und Amthor (4) ist bekannt geworden, daß beim Fortschreiten des Ranziditätsprozesses das Absorptionsvermögen der Fette für Jod abnimmt. Schermann und Falk (5) sowie Proeter und Holmes (6) konnten diese Erscheinung für fette Oele auf den Einfluß der Luftoxydation zurückführen. Spaeth hat für Butter gefunden, daß beim längeren Erhitzen die Verseifungszahl höher wird. J. A. Mjoën (7) hat ebenfalls für Butter nachgewiesen, daß die Verseifungszahl und die flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden ansteigen.

Der Ranziditätsprozeß der Fette ist nach A. Schmidt (8) nicht von dem Säuregehalt abhängig, vielmehr unterscheidet Schmidt saure und ranzige Fette. Als saure Fette sind solche zu betrachten, die zwar einen hohen Säuregrad haben, in denen aber das abgespaltene Glyzerin noch unzersetzt vorhanden ist. Als ranzige Fette sind solche anzusehen, die neben einem hohen Säuregrad die Oxydationsprodukte des Glyzerins enthalten. Schmidt (8) verwandte zum Nachweis dieser Oxydationsprodukte das mit Wasserdampf aus 10 g Fett (Butter) erhaltene Destillat, indem er darin die freie und die esterifizierte Säure bestimmte. J. Mayrhofer (9) benutzte zum gleichen Nachweis die Oxydierbarkeit des Destillates mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sowie den Gehalt an Aldehyden und Ketonen, die er mit ammoniakalischer Silberlösung und fuchsinschwefliger Säure bestimmte, indem er die entstehenden Färbungen mit der einer Formaldehydlösung von bekanntem Gehalt verglich.

Die Erfahrungen, die in der hier angezogenen Literatur für die Beurteilung der Veränderungen an Speisefetten niedergelegt sind,

sollten bei der Untersuchung der Fettproben den Weg zeigen, wie der Nachweis für das Fortschreiten der Zersetzungen zu erbringen ist. Die ermittelten Werte sind in den folgenden 3 Tabellen niedergelegt.

I. Befund unmittelbar nach dem Ausschmelzen:

Die Veränderungen, die die Fette durch längeres Erhitzen auf 133° erlitten hatten, waren verschiedener Art und nicht alle dadurch zu erklären, daß die Glyzeride durch die Einwirkung der Hitze gespalten worden waren.

Der Säuregrad hatte bei allen drei Fetten naturgemäß zugenommen, am meisten jedoch beim Rinderfett. Der ungünstige Einfluß längerer Erwärmung war bereits nach vierstündigem Ausschmelzen zu erkennen. Die Ausdehnung der Ausschmelzdauer auf 8 Stunden ergab keine erhebliche Veränderungen im Vergleich zu den nach vierstündigem Ausschmelzen erhaltenen Werten.

Die Verseifungszahl, die nach den Beobachtungen von Spaeth (3) bei der Butter durch längeres Erhitzen höher wird, hatte bei dem frischen Schweineschmalz, wenn auch nicht gerade erheblich, zugenommen. Beim Rinderfett war jedoch keine Veränderung zu erkennen, und beim geräucherten Speckfett war die Verseifungszahl eher niedriger geworden.

Die Aufnahmefähigkeit für Jod war bei dem Schweineschmalz und dem Speckfett kaum beeinträchtigt worden, aber bei dem Rinderfett erschien sie schon nach vierstündigem Ausschmelzen ganz erheblich vermindert.

Die flüchtigen Fettsäuren sind in den Fetten in so geringer Menge vorhanden, daß ihre genaue Bestimmung sehr erschwert ist. Geringe Veränderungen können deshalb wohl der Ermittlung entgehen. Immerhin hat die Untersuchung der länger erhitzten Fette für das frische Schweineschmalz eine Abnahme der freien, flüchtigen Fettsäuren ergeben, womit gleichzeitig auch die Reichert-Meisslsche Zahl zurückgehen mußte.

Die übrigen mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandteile, wie esterartige Verbindungen, Aldehyde oder Ketone sind bei längerer Ausschmelzdauer nicht vermehrt worden. Selbst beim Rinderfett, bei dem die Erhöhung des Säuregrades am deutlichsten war, schienen jene Bestandteile, die auf Abbauprodukte des Glyzerins zurückzuführen sind, nicht zugenommen zu haben.

Den chemischen Veränderungen, die die Fette unmittelbar nach dem Ausschmelzen zeigten, stehen die gleichzeitig gemachten Beobachtungen gegenüber, daß sowohl Geschmack und Geruch durch die Dauer des Ausschmelzens nicht gelitten hatten.

[illegible]

Die Jodzahl hat die erste Veränderung beim Ranzigwerden erfahren. Schon nach einer Versuchsdauer von 4 Stunden hatte sie sich um etwa 1/3 ihres ursprünglichen Wertes vermindert und bei 2½ jähriger Lagerung des gleichen Fettes ist sie [illegible] heruntergegangen. Beim Schweineschmalz ist die Abnahme der Jodzahl viel geringer. Sie war bei den Proben am deutlichsten, die eine grünliche Färbung angenommen hatten.

Veränderungen an Schweineschmalz

Ausschmelztemperatur: 133°.

Dauer des Ausschmelzens am 9. 7. 1904	Zeitpunkt der Untersuchung	Farbe des Fettes	Geruch u. Geschmack	Refraktometerzahl bei 40°	Säuregrade	Jod-zahl	Ver-seifungs-zahl
1 Stunde	August 1904	rein weiß	normal	1,4594	1,17	55,5	194,3
	August 1905	weiß	"	1,4592	1,34	57,45	194,18
	März 1907	"	ranzig	1,4592	1,83	53,17	197,9
	"	grünlich-gelb	"	—	4,57	52,50	200,8
	"	"	"	1,4591	5,78	43,40[1] 50,28	197,5
	"	gelblich	"	—	1,80	51,82[2] 55,14	198,7
4 Stunden	August 1904	rein weiß	normal	1,4590	2,49	54,4	195,4
	August 1905	fast weiß	"	1,4591	2,05	57,65	199,8
	März 1907	gelblich	ranzig	1,4588	2,63	55,5	199,5
	"	gelb-grünlich	"	1,4588	8,1	54,3	199,5
	"	grünlich	"	—	3,8	51,8	204,3
8 Stunden	August 1904	gelblich	normal	1,4592	2,87	54,1	196,0
	August 1905	"	"	—	3,72	56,45	193,7
	März 1907	"	ranzig	1,4582	8,66	55,15	195,6
	"	schwach grünl.	"	1,4582	4,48	50,5	203,9
	"	gelblich	"	—	4,35	55,2	196,6
	"	grünlich	"	—	9,02	40,62[1] 48,2	206,4

(Nierenfett) während 2½ jähriger Lagerung.

Ausschmelzdauer: 1, 4 und 8 Stunden.

Flüchtige Fettsäuren (Reichert-Meißlsche Zahl)	Freie flücht. Fettsäuren (5 g verbrauchen ccm N-Alkali)	In 100 Teilen: Esterartige flüchtige Verbindungen, zur Verseifung waren erforderlich ccm N-Alkali:	In 100 Teilen: Aldehyde und Ketone	In 100 Teilen: Kaliumpermanganatverbrauch der flüchtig. Verbindungen	Jodzahlen von nicht weiter untersuchten Fettproben	Bemerkungen
0,51	0,20	0,8	Spuren	0,073		
0,33	0.10	1,27	unter 0,0001	0,10		
0,86	0,046	1,31	„	0,27		
0,74	0,063	—	—	—		
0,74	0,067	1,35	unter 0.0001	0,316		[1]) An der Oberfläche.
0,37	0,037	0,85	„	0,169	43,4 — 51,8[2])	[2]) An der Oberfläche.
					50,28 — 55,14[3])	[3]) Nach Entfernen der oberen Schicht.
0,34	0,025	1,5	unter 0,0001	0,123		
0.16	0,10	1.4	unter 0.001	0,127		
0,36	0,05	2,1	„	0,31		
0,62	—	—	—	—		
0,21	0,08	2,2	unter 0.001	0,41		
					42,41—45,94[1])	[1]) An der Oberfläche.
					50,22—55,5[2])	[2]) Nach Entfernen von 1 ccm der Oberfläche.
0,22	0,038	1,5	unter 0,001	0,1169		
0,42	0,08	2,7	„	0.120		
0.53	0,03	1.45	„	0.21		
1,37	—	—	—	—		
0,22	—	—	—	—		
1,30	0,089	2,61	unter 0,001	0,453	40,62—52,44[1])	[1]) Oberfläche stark gelb gefärbt.
					48,26—54,94[2])	[2]) Nach Entfernen von 1 ccm Oberschicht.

Veränderungen an Rinderfett (Schloß-

Ausschmelztemperatur: 133°.

Dauer des Ausschmelzens am 27. Aug. 1904	Zeit der Untersuchung	Farbe des Fettes*)	Geruch und Geschmack	Refraktometerzahl bei 40°	Säuregrad	Jodzahl
1 Stunde	August 1904	blaßgelb	normal	1,4580	1,77	48,28
	Sept. 1905	gelb	„	1,4573	2,08	48,79
	Mai 1907	Oberfläche weiß, Inneres gelblich	unangenehm	1,4560	2,37	48,7
	„	desgl.	„	1,4571	2,51	46,9
	„	desgl.	„	1.4557	2.56	45,06
4 Stunden	August 1904	gelblich	normal	1,457	5,12	38,6
	Sept. 1905	„	„	1,457	4,85	38,5
	März 1907	Oberfläche weiß Inneres gelblich	unangenehm	1,4564	3,88	39,02
	„	desgl.	„	—	11,6	35,02
	„	desgl.	„	—	11,85	30,16[1]) 35.16
8 Stunden	August 1904	gelb	normal	1,457	4,83	40,8
	Sept. 1905	„	„	1,4581	4,06	40,7
	März 1907	Oberfläche weiß, Inneres gelb	unangenehm	1,4568	10,08	32.9
	„	desgl.	„	—	5,69	38,9
	„	desgl.	„	—	4,90	38,02[1]) 40,01
	„	desgl.	„	1.4561	17,27	30.64

*) Nach $2^1/_2$ Jahren waren sämtliche Proben an der Oberfläche heller gefärbt als

und Sackfett) während 2 ½ jähriger Lagerung.

Ausschmelzdauer: 1, 4 und 8 Stunden.

Verseifungszahl	Flüchtige Fettsäuren (Reichert-Meißlsche Zahl)	Freie flücht. Fettsäuren (auf 5 g Fett ccm N-Alkali)	In 100 Teilen Fett: Esterartige flüchtige Verbindungen, zur Verseifung waren erforderlich ccm N-Alkali:	In 100 Teilen Fett: Aldehyde und Ketone	In 100 Teilen Fett: Kaliumpermanganat-Verbrauch der flüchtig. Verbindungen	Bemerkungen
199,8	0,27	0,02	1,18	unter 0,0001	0,098	
191,8	0,19	0,11	1,1	„	0,129	
197,1	0,14	0,02	1,2	„	0,09	
192,5	0,15	—	—	—	—	
199,6	0,63	0,02	1,1	unter 0,0001	0,078	
						Sonstige Jodzahlen wurden zwischen 45,24—48,7 ermittelt.
199,7	0,24	0,02	1,02	unter 0,0001	0,08	
195,94	0,90	0,76	2,12	„	0,34	
186,1	0,26	0,11	1,9	„	0,095	
205,5	2,24	—	—	—	—	
208,1	1,98	0,83	1,44	zwischen 0,001 und 0,0001	0,377	[1]) Oberfläche.
						Sonstige Jodzahlen wurden zwischen 38,81—39,59 ermittelt.
199,0	0,35	0,02	1,10	unter 0,0001	0,065	
191,6	0,22	0,06	2,5	„	0,15	
207,7	2,42	0,14	2,8	„	0,27	
197,4	0,54	—	—	—	—	
198,4	1,07	0,02	1,62	unter 0,0001	0,16	[1]) Oberfläche.
209,5	3,27	0,16	4,60	ca. 0,001	0,61	
						Sonstige Jodzahlen wurden zwischen 31,54—35,90 ermittelt.

im Innern.

Veränderungen an Speckfett aus gesalzenem und frisch

Ausschmelztemperatur: 133°.

Dauer des Ausschmelzens am 27. Juli 1904	Zeitpunkt der Untersuchung	Farbe des Fettes	Geruch und Geschmack	Säuregrad	Jodzahl
1 Stunde	August 1904	gelblich	normal	7,01	60,52
	Sept. 1905	„	„	7,5	61,4
	April 1907	„	nicht angenehm	9,15	61,3
	„	„	„	8.45	59,8
	„	„	„	8,26	59,7
	„	stark gelb	„	8,52	59,45 [1] 61,37
4 Stunden	August 1904	gelblich	normal	8,96	58,8
	Sept. 1905	gelb	„	11,9	58,3
	April 1907	„	nicht angenehm	13,03	58,3
	„	gelblich	„	13,2	58,1
	„	fast braun	„	9,64	58,16 [1] 58,50
8 Stunden	August 1904	gelblich	normal	8,43	59.34
	August 1905	gelb	„	9,15	60,4
	April 1907	„	nicht angenehm	13,9	60,0
	„	„	„	14,5	58,6
	„	„	„	14,0	58,3
	„	„	„	14,6	58,4
	„	„	„	9,9	59,74
Dauer des Ausschmelzens am 29. April 1907	Ein Stück des geräucherten Specks, das ebenfalls 2½ Jahre im				
1 Stunde	April 1907	stark gelb	ranzig	21,6	59,8
4 Stunden	„	„	„	21,5	60
8 Stunden	„	„	„	22,2	59,7

geräuchertem Schweinespeck während 2 $^{1}/_{2}$ jähriger Lagerung.

Ausschmelzdauer: 1, 4 und 8 Stunden.

Verseifungszahl	Flüchtige Fettsäuren (Reichert-Meißlsche Zahl	Freie flüchtige Fettsäuren (5 g verbrauchen ccm N-Alkali)	In 100 Teilen: Esterartige flüchtige Verbindungen, zur Verseifung waren erforderlich ccm N-Alkali:	In 100 Teilen: Aldehyde und Ketone	In 100 Teilen: Kaliumpermanganatverbrauch der flüchtigen Verbindungen	Bemerkungen
196,6	0,27	0,03	1,25	unter 0,0001	0,111	
194,3	0,38	0,06	1,0	„	0,142	
197,6	0,37	0,07	1,88	„	0,208	
197,6	0,36	0,05	2,06	„	0,284	
195,9	0,20	—	—	—	—	
198,2	0,35	0,025	1,11	unter 0,0001	0,119	[1]) An der Oberfläche.
194,8	0,28	0,03	1,25	unter 0,0001	0,115	
194,8	—	0,06	1,08	„	0,160	
194,2	0,45	0,07	1,01	„	0,327	
196,3	0,17	0,07	2,21	„	0,150	
199	0,45	0,025	0,87	„	0,129	[1]) An der Oberfläche.
194,6	0,27	0,025	1,12	unter 0,0001	0,118	
194,9	0,33	0,07	0,98	„	0,190	
197,7	0,49	0,16	3,65	„	0,302	
186,9	0,15	—	—	—	—	
196,8	0,20	0,057	2,67	unter 0,0001	0,141	
188,5	0,63	—	—	—	—	
198,2	0,40	0,025	1,49	unter 0,0001	0,105	

Keller aufbewahrt worden war, wurde am 29. April 1907 ausgeschmolzen.

198	0,22	—	—	—	—	
196,3	0,30	—	—	—	—	
197	0,53	—	—	—	—	

[illegible]

[illegible] gesteigerte [illegible] nach dem Ausschmelzen [illegible] wahrnehmbar. [illegible] einem gewissen [illegible] Einfluss längerer [illegible]

[illegible] mehr schädliche [illegible]

[illegible]

VI.

Aus dem hygienisch-chemischen Laboratorium der
Kaiser Wilhelms-Akademie.

Ueber das Autanverfahren.

Von

Korpsstabsapotheker Dr. H. Strunk.

Die ungewöhnlich große Anzahl von wissenschaftlichen Arbeiten, die alsbald nach dem Bekanntwerden des Autanverfahrens erschienen ist, beweist am besten, wie großes Interesse der durch dieses Verfahren beabsichtigten Vereinfachung der Formaldehyd-Desinfektion entgegengebracht wird. Die Untersuchungen, die bisher über die Brauchbarkeit angestellt wurden, waren fast ausschließlich von rein bakteriologischen Gesichtspunkten geleitet. Es liegt in der Natur der Sache, daß nur auf Grund bakteriologischer Versuche über den Wert eines Desinfektionsmittels entschieden werden kann. Da aber derartige Versuche zu verschiedenen Ergebnissen geführt haben, schien es mir wertvoll, festzustellen, wieviel für die Desinfektion nutzbarer Formaldehyd durch das Autanverfahren entwickelt wird und wie groß die Wassermenge ist, die zur Sättigung der Luft verdampft wird.

Christian[1]) ist meines Wissens der einzige, der bisher bestimmte Angaben über die Formaldehydmengen gemacht hat, die durch das Autanverfahren vergast werden. Es liegen zwar auch andere Untersuchungen vor, die sich mit der Frage beschäftigen, wieviel Paraform beim Eintragen des Autans in verhältnismäßig große Wassermengen als Formaldehyd gelöst wird. Man ist jedoch keineswegs berechtigt zu folgern, daß der so gelöste Formaldehyd bei dem Autanverfahren auch sämtlich vergast wird. Daß dieses durchaus nicht der Fall ist, wird in folgendem zu zeigen sein. Christian kam zu dem Ergebnis, daß 1 Kilo Autan 32 bis 33 g Formaldehyd entwickelt,

1) Hygienische Rundschau. 1907. No. 10. Deutsche mediz. Wochenschr. No. 33. S. 2007.

daß also bei der Verwendung der vorgeschriebenen Menge auf 1 cbm Raum knapp 1 g Formaldehyd kommt. Diese Versuche waren mit dem alten Autan angestellt worden, welches anfänglich von der Fabrik in gebrauchsfertiger Mischung geliefert wurde. Da die Fabrik aber infolge der Veränderungen, die eine solche Mischung mit der Zeit erleidet, gezwungen war, die Bestandteile des Autans getrennt zu verpacken und sie erst unmittelbar vor der Ausführung der Desinfektion mischen zu lassen, haben die früheren Ergebnisse für das neue Autan keine Bedeutung mehr.

Nach Eichengrün[1]) haben zahlreiche Versuche, die sowohl im kleinen wie auch im großen unter den in der Praxis gebotenen Bedingungen angestellt wurden, ergeben, daß eine analytische Bestimmung des tatsächlich entwickelten Formaldehyds eine Unmöglichkeit ist. Trotzdem ist es Eichengrün aber gelungen, wenigstens relative Zahlen zu erhalten, aus denen hervorgeht, daß bei Anwendung von 100 g Autan schon eine relativ höhere Entwicklung von Formaldehyd und Wasserdämpfen erfolgt, als bei 10 oder 20 g. Auch die Gefäße, in denen die Entwicklung vorgenommen wird, beeinflussen die Formaldehydausbeuten durch ihre Form und das Material, aus dem sie hergestellt sind. Den Ausführungen Eichengrüns über die Möglichkeit der Bestimmung des entwickelten Formaldehyds muß ich auf Grund meiner Versuche zustimmen. Bekanntlich kann in einem Raume, in dem Formaldehyd verdampft worden ist, durch Analyse der Luft unmittelbar nach Beendigung der Verdampfung nur noch ein ganz geringer Bruchteil des darin zu erwartenden Formaldehyds nachgewiesen werden. — Läßt man die Formaldehydentwicklung im Kolben vor sich gehen (Christian), so kann die Bestimmung dadurch ungenau werden, daß mit den Wasserdämpfen, die sich an den Wänden des Kolbens verdichten, ein Teil des vergast gewesenen Formaldehyds in das heiße Reaktionsgemisch zurückfließt und dort durch das Bariumsuperoxyd oxydiert wird.

Wenn es aber auch nicht möglich ist, den entwickelten Formaldehyd als solchen zu bestimmen, so bleibt doch zu untersuchen, ob nicht die indirekte Bestimmung zum Ziele führt. Diese wird möglich, wenn es gelingt, analytisch nachzuweisen, wieviel Paraform in dem Autan enthalten ist, und wieviel nach beendetem Entwicklungsverfahren in den Rückständen noch als Paraform bezw. Formaldehyd oder Oxydationsprodukte desselben vorgefunden wird.

1) Vortrag gehalten auf dem internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie Berlin 1907 u. Ref. i. d. Pharmaz. Zentralhalle 1907. S. 976.

Das Autan war ursprünglich ein Gemisch aus etwa 21 Teilen Paraform und 79 Teilen Bariumsuperoxyd. Wie bereits erwähnt, mußte die Fabrik dazu übergehen, diese beiden Bestandteile getrennt zu verpacken. Die beabsichtigte Untersuchung ist dadurch erst ermöglicht worden. In dem alten Autangemisch konnten die beiden Komponenten nicht bestimmt werden, weil sie bei Anwendung von Lösungsmitteln oder auch von Wärme sofort aufeinander einwirkten.

Der chemische Verlauf des Autanprozesses ist nicht völlig aufgeklärt. In erster Linie ist er abhängig von der Wassermenge, die dem Autan zugesetzt wird. Ist diese groß, so kann das Bariumsuperoxyd nicht oxydierend wirken und man findet, wie Eichengrün beobachtet hat, einige Zeit, nachdem eine lebhafte Sauerstoffentwicklung stattgefunden hat, fast das gesamte Paraform gelöst. Je weniger Wasser dem Autan zugesetzt wird, desto energischer wirkt das Bariumsuperoxyd oxydierend auf das Paraform ein und desto höher wird die Erwärmung des Gemisches. Bei richtig gewählten Verhältnissen steigt die Temperatur so hoch an, daß Wasser und Formaldehyd verdampft werden.

Blank und Finkenbeiner[1]) haben festgestellt, daß durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd in alkalischer Lösung Ameisensäure und Wasserstoff gebildet werden. Geisow[2]) hat dieselben Agentien in neutraler und schwach saurer Lösung aufeinander einwirken lassen und ebenfalls das Auftreten von Wasserstoff beobachtet. Jedoch konnte er im Gegensatz zu Blank und Finkenbeiner nur Kohlendioxyd als Oxydationsprodukt nachweisen, und zwar sowohl wenn Aldehyd, als auch wenn Oxydationsmittel im Ueberschuß angewandt waren; niemals aber konnte er die Bildung von Ameisensäure bei dieser Art der Oxydation nachweisen. Das Bariumsuperoxyd ist als Salz des Wasserstoffsuperoxyds anzusehen. Es wurde von Geisow in der gleichen Weise zur Oxydation des Formaldehys benutzt und führte ebenfalls zu den Endprodukten Wasserstoff und Kohlendioxyd.

Es war anzunehmen, daß unter den für das Autanverfahren bestimmten Verhältnissen die Reaktion infolge des alkalischen Charakters des Bariumsuperoxyds bis zu einem gewissen Grade in demselben Sinne verlaufen würde, wie bei den Versuchen von Blank und Finkenbeiner, daß also ein Teil des Paraforms in dem Rückstande des Reaktionsgemisches als Ameisensäure vorgefunden werden müßte.

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 31. S. 2979.
2) Ebenda. Bd. 37. S. 515.

Diese Vermutung wurde bestätigt. Der Rückstand des Autans enthielt nach Beendigung des Entwicklungsprozesses noch etwas Formaldehyd und große Mengen Ameisensäure. Letztere wurde in dem Destillat des mit Phosphorsäure angesäuerten Rückstandes mit Quecksilberoxyd nachgewiesen.

Durch die Bestimmung der Ameisensäure konnte also ermittelt werden, wieviel von dem angewendeten Paraform verloren gegangen war, vorausgesetzt, daß nicht noch andere Oxydationsprozesse nebenher verliefen, die auch noch Formaldehyd verbrauchten. Als Endprodukte solcher Prozesse kamen in Frage: Oxalsäure und Kohlendioxyd. Die Abwesenheit der Oxalsäure war leicht nachzuweisen. Schwieriger gestaltete sich dagegen die Frage, ob Kohlendioxyd entsteht. Daß große Mengen davon nicht gebildet werden, ging schon aus der vorhandenen Ameisensäure hervor. Der Nachweis kleinerer Mengen wurde aber dadurch sehr erschwert, daß sowohl das Bariumsuperoxyd wie auch das Paraform, letzteres infolge besonderer Zusätze, die zwecks Verlangsamung des Reaktionsverlaufes gemacht waren, erheblichen Gehalt an Kohlendioxyd aufwiesen. Die Versuchsanordnung, die für die Beantwortung der Frage zu treffen war, hatte von derselben Probe sowohl das entstehende Gas als auch den Rückstand der Untersuchung zugänglich zu machen. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren:

In einem geräumigen Kolben, der mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen mit Ableitungsrohr und Scheidetrichter versehen war, wurden 14 g Paraformgemisch und 35 g Bariumsuperoxyd unter genauester Beobachtung der vom Fabrikanten vorgeschriebenen Kautelen mit 35 g Wasser zusammengebracht. Das sich entwickelnde Gas wurde in einen Gasometer geleitet, der mit Wasser und Petroleum gefüllt war. Die Zuleitung fand von oben statt, damit kein Druck in dem Entwicklungskolben entstehen konnte und die Petroleumschicht die Lösung des Kohlendioxyds in dem Wasser des Gasometers verhinderte. Sobald keine Gasentwicklung mehr stattfand, mußte das an Barium und Alkalien gebundene Kohlendioxyd abgeschieden werden. Säuren konnten hierfür nicht ohne weiteres in Frage kommen, da noch unzersetztes Bariumsuperoxyd und Formaldehyd in dem Rückstande enthalten waren. Wie bereits erwähnt, hat ja Geisow nachgewiesen, daß Formaldehyd in saurer Lösung durch Bariumsuperoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Als geeignet für die Zerlegung der Karbonate erwies sich das Natriumbisulfit. Dieses hatte den Vorteil das Bariumsuperoxyd sofort zu reduzieren, so daß also die Oxydation des Paraforms zu Kohlendioxyd ausgeschlossen war. Nachdem

die Gasentwicklung beendet war, wurde das Kohlendioxyd heißes Wasser in den Gasometer hinüber gedrückt; dabei Bedacht darauf genommen, daß auch alles Gas, das sich in dem Zuleitungsschlauche befand, vollständig in den meter übergeführt wurde. Nachdem Volumen und Temp des Gases gemessen waren, wurde der Gehalt an Kohlend bestimmt.

Aus 14 g Paraformgemisch und 35 g Bariumsuperoxyd + Wasser wurden auf diese Weise 877 ccm Gas, bei 20°, erhalten.

In 98,8 ccm des Gases waren 45,0 ccm Kohlendioxyd, in Gesamt-Gasvolumen also 384 ccm Kohlendioxyd enthalten.

Die einzelnen Bestandteile des Autangemisches lieferten, we sie für sich nach derselben Methode untersucht wurden:

14 g Paraformgemisch = 241 ccm CO_2 bei 20°
35 g Bariumsuperoxyd = 125 ccm CO_2 bei 20°
366 ccm CO_2 bei 20°

Es ist dadurch der Nachweis erbracht, daß die Oxydation des Paraforms zu Kohlendioxyd bei dem Autanverfahren, sofern sie überhaupt stattfindet, nur ganz unbedeutend sein kann. Jedenfalls sind in dieser Hinsicht keine Störungen für die Differenzmethode zu befürchten.

Die neue Autanpackung enthält in den für 20 cbm Raum bestimmten Büchsen 700 g Bariumsuperoxyd und 280 g Paraformgemisch. In einer gut durchgemischten Probe des letzteren, die auch zu den späteren Versuchen über die Menge des vergasten Formaldehyds benutzt wurde, betrug der Gehalt an Aldehyd 85,1% des Paraformgemisches. Der Glührückstand wurde zu 8,12% ermittelt. Es werden mithin für das Autanverfahren 11,9 g Paraform auf 1 cbm Raum verbraucht. Zur Ermittelung des Formaldehyds, der hieraus nutzbar gemacht wird, wurde die für 1 cbm Raum anzuwendende Menge benutzt, das sind 14 g Paraformgemisch und 35 g Bariumsuperoxyd. Wenn auch die Möglichkeit zugegeben werden muß, daß große Autanmengen für den Verlauf der Reaktion und besonders für die Wasserverdampfung günstiger sind als kleine, so hat der Versuch mit diesen doch auch direkte praktische Bedeutung, weil das Autan ja nicht nur für große Räume sondern auch für Schränke, Droschken und ähnliches empfohlen wird. Die Ausführung des Verfahrens wurde in hohen Bechergläsern vorgenommen, die zur Verhinderung zu schneller Abkühlung mit Tüchern umwickelt waren. Als die Reaktion beendet war, wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit konzentrierter Phosphorsäure in Lösung gebracht. In dieser Lösung konnte der

[illegible]

Versuch I.

[illegible] 2.35 g [illegible]

Versuch II.

14 g [illegible]

Im Rückstand wurden gefunden 13.24 g [illegible] = [illegible]

[illegible] 2.35 g [illegible]

Versuch III.

[illegible]

14 g [illegible]

Im Rückstand wurden gefunden 13.72 g [illegible] = [illegible]

Es wurden [illegible] für 1 cbm Raum [illegible] . . . 2.66 g [illegible]

Aus diesen drei Versuchen geht also hervor, daß die Menge des zur Verdampfung kommenden Formaldehyds etwas über 2,5 g für 1 cbm Raum liegt, wenn man das Entwicklungsgefäß so wählt, daß die Erwärmung des Reaktionsgemisches möglichst begünstigt wird. 2.5 g Formaldehyd für 1 cbm bezeichnet Flügge bei seinem Verfahren mit wässeriger Formaldehydlösung als ausreichend, wenn die Einwirkungsdauer auf 7 Stunden bemessen wird. Wird nun bei dem Autanverfahren eine etwas größere Menge auf einmal in dem zu desinfizierenden Raume vergast, so darf man wohl auch den Nutzeffekt höher veranschlagen, vorausgesetzt, daß die anderen Faktoren, von denen der Erfolg der Desinfektion abhängt, gebührend berücksichtigt sind. Der wichtigste dieser Faktoren ist die Sättigung der Luft mit Wasserdampf.

Es ist leicht, zu bestimmen, wieviel Wasser verdampft wird, nachdem man weiß, wieviel Formaldehyd entwickelt wird. Man braucht nur den Rückstand zu wiegen und sein Gewicht von dem des angewandten Autans und Wassers abzuziehen, so erhält man den verdampften Formaldehyd und das Wasser. Der hiervon wieder abzuziehende Formaldehyd wurde bei den folgenden Versuchen mit 2,8 g, d. i. das Mittel aus obigen Versuchen, in Anrechnung gebracht.

Versuch IV.

Für einen Raum von ca. 70 cbm waren erforderlich
3,430 kg Autan (neu)
2,410 „ Wasser (mit den Büchsen gemessen)
Summe 5,840 kg.
5,028 kg wog der Rückstand, nachdem die Formaldehyde
lung beendet war,
0,812 kg Formaldehyd + Wasser waren mithin verdampft v
Für 1 cbm Raum mithin (812 : 70) = 11,6 g Formaldehyd + Wasser.
Davon sind abzuziehen . . . . . . 2,8 g Formaldehyd.
Es sind also für 1 cbm Raum . . . 8,8 g Wasser verdampft worden

Versuch V.

Das angewandte Autan wog wieder
3,430 kg, dazu kamen
2,260 kg Wasser (mit den Büchsen gemessen)
zusammen also 5,690 kg
4,535 kg wog der Rückstand
1,155 kg Formaldehyd + Wasser waren mithin verdampft worde
Auf 1 cbm kommen mithin 16,5 g Wasser + Formaldehyd,
2,8 g Formaldehyd sind hiervon abzuziehen,
13,7 g Wasser sind also für 1 cbm Raum ver-
dampft worden.

Trotzdem bei beiden Versuchen dieselben Kautelen beobachtet wurden, sind die verdampften Wassermengen doch sehr verschieden. Der Verlauf der Reaktion ist durchaus nicht immer gleichmäßig. Manchmal kann man die Durchmischung mit dem Wasser in aller Ruhe ausführen, fast ohne von den Formaldehyddämpfen belästigt zu werden, ein andermal geht die Reaktion sofort von statten, wenn das Wasser auf das Autan gegossen wird. Letzteres ist besonders dann der Fall, wenn während des Vermischens des Paraforms mit dem Bariumsuperoxyd durch die Feuchtigkeit, die irgendwo zwischen den Fugen des Holzbottichs sitzt, an einzelnen Stellen schon die Reaktion in kleinerem Umfange eingeleitet worden war. Es ist möglich, daß man zu gleichmäßigeren Resultaten kommt, wenn man vollkommen trockene Bottiche verwendet. Jedoch wäre dieses eine Forderung, die das Verfahren erheblich erschweren würde.

Im allgemeinen reichen die ermittelten Wassermengen aus, um in den zu desinfizierenden Räumen die Luft mit Wasserdampf zu sättigen. Bei Frostwetter, wenn die Räume also geheizt werden müssen, wodurch die relative Feuchtigkeit unter Umständen sehr weit herunter gedrückt werden kann, genügen aber 8,8 g Wasser nicht immer, um Sättigung zu erzielen, wie aus folgender Ueberlegung hervorgeht. Bei

einer Temperatur von —5° kann 1 cbm Luft nur 3,16 g Wasserdampf enthalten. Würde bei dieser Temperatur die relative Luftfeuchtigkeit 100% betragen, also wirklich 3,16 g Wasser in 1 cbm Luft enthalten sein, so würde 1 cbm solcher Luft, wenn man die geringe Ausdehnung, die beim Erwärmen auf 17° eintritt, nicht berücksichtigt, in erwärmtem Zustande noch 11,29 g Wasser aufnehmen müssen, um gesättigt zu sein, denn in Luft von 17° vermögen 14,45 g Wasser in Dampfform gelöst zu bleiben.

Bezüglich der Wasserverdampfung sind deshalb alle die Verfahren, die auf der Verwendung wässeriger Formaldehydlösungen beruhen, dem Autanverfahren überlegen, weil sie in der Wahl der Wassermengen nicht beschränkt sind.

Ueber die Verteilung des Formaldehyds im Raume wurden Versuche mit kleinen Schalen angestellt, die Wasser enthielten, in dem der absorbierte Formaldehyd bestimmt werden sollte. Anfangs schien es, als ob aus den Ergebnissen, die mit den in verschiedener Entfernung vom Entwicklungsgefäß aufgestellten Schalen erhalten wurden, Schlüsse gezogen werden könnten. Die Versuche mußten jedoch aufgegeben werden, als sich herausstellte, daß durch die explosionsartig verlaufende Autanreaktion kleine Mengen Paraform und Bariumsuperoxyd herausgeschleudert wurden, die sich über den ganzen Raum verteilten und die Bestimmung des in den Schalen gelösten Formaldehyds unmöglich machten.

Das Ergebnis der Untersuchung ist dahin zusammen zu fassen, daß bei dem Autanverfahren nur ein Teil — etwa 25% — des angewandten Paraforms als Formaldehyd vergast wird. Der Rest des Paraforms wird zu Ameisensäure oxydiert und in dem Rückstande gefunden. Die Formaldehydmenge wurde zu 2,85 und 2,95 g für 1 cbm des zu desinfizierenden Raumes ermittelt. Das verdampfte Wasser betrug bei einem Versuche 8,8 g, bei einem anderen 13,7 g für 1 cbm Raum.

VII.

Aus der hygienisch-chemischen Untersuchungsstelle
des VIII. Armeekorps.

Ueber Untersuchungen von Kresolseifenlösungen.

Von

Stabsapotheker Dr. J. Deiter.

I. Teil.

Bald nach dem Erscheinen der Kresolpräparate, wie Kreolin, Lysol und später zeigten zahlreiche Veröffentlichungen [Allen[1]), Th. Weyl[2]), Bodländer[3]), Otto und Beckurtz[4]), Pfrenger[5]), Helbing und Passmort[6]), Engler und Dieckhoff[7]), W. Reuß[8]), H. Fresenius und Mattin[9]) und Spalteholz[10])], daß sich die Analytiker eifrig mit der Untersuchung derartiger Produkte beschäftigten.

Zuverlässige Resultate geben aber die in den genannten Arbeiten veröffentlichten Untersuchungsverfahren nicht, was Ditz und Clauser[11]) nachwiesen. Die Fehler liegen, wie sich Lunge in seinem Lehrbuch „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, IV. Auflage" 1900 ausdrückt, zum Teil in dem Wesen der Verfahren selbst, zum Teil aber auch noch in der Schwierigkeit der technischen Durchführung der

---

1) The Analyst. 1886. No. 11. p. 103.
2) Bericht d. chem. Ges. 1889. S. 138.
3) Reichsmedizinal-Anz. 1888. No. 10 u. 11.
4) Pharm. Zentralhalle. 1889. S. 227.
5) Arch. Pharm. 1890. S. 701.
6) Pharm. Zentralhalle. 1892. S. 507.
7) Arch. Pharm. 1892. S. 589.
8) Pharm. Zeitung. 1894. No. 60.
9) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1896. S. 325.
10) Ebenda. 1898. S. 58.
11) Chemikerzeitung. 1898. S. 732.

bestehenden Vorschriften. Nur das Verfahren von Ditz und Clauser wird in dem angeführten Buche näher erwähnt. Es beruht im wesentlichen auf der Trennung der Kresole bzw. Kresolate von der Seife durch Zusatz von Chlorbaryum unter Zugabe einer dem annähernden Kresolgehalte entsprechenden Menge Barythydratlösung, nachdem vorher die Kohlenwasserstoffe durch Ausäthern der alkalischen Kresolseifenlösung entfernt sind. Das Verfahren ist aber etwas umständlich. Auf die Komponenten des Kresols wird nicht geprüft; es wird nur die Bromaddition der vorhandenen Phenole bzw. Kresole festgestellt.

In den pharmazeutischen Fachblättern ist nach dem Erscheinen des Arzneibuches, Ausgabe IV, in den ersten Jahren über eine Prüfungsmethode der Kresolseifenlösung nichts veröffentlicht. Die ersten ausführlichen Angaben zur Prüfung des Präparates gibt Schmatolla[1]. Er bestimmt das freie Alkali und das gebundene Alkali der Kresolseifenlösung und berechnet aus der Differenz die vorhandenen Fettsäuren unter Zugrundelegung des Faktors der Oelsäure 199; richtiger wäre, da die zur Kresolseifenbereitung nach dem Deutschen Arzneibuche benutzte Kaliseife Leinölseife ist, 198,8.[2]) Die Bestimmung des freien Alkalis führt er in der Weise aus, daß er 10 ccm Kresolseifenlösung in einem Meßzylinder mit 15 ccm einer Mischung von zwei Teilen gesättigter Kochsalzlösung und einem Teil Wasser bei 20—25° kräftig schüttelt, 10 ccm Aether zusetzt, wiederum einige Zeit schüttelt und dann die Kochsalzlösung nach kurzem Stehen sich absetzen läßt. In der abgeschiedenen Kochsalzlösung wird das aufgenommene freie Alkali mittels $^1/_1$ n. Salzsäure und Rosolsäure als Indikator bestimmt und zwar in 10 ccm, die mit der Pipette herausgenommen werden. Beträgt der Gehalt an freiem Alkali mehr als 0,75 %, so wird die Ausschüttelung der Kresolseife mit Kochsalzlösung mehrere Male, bis zu dreimal wiederholt. Das Gesamtalkali wird von Schmatolla ermittelt, indem er 20 ccm der Kresolseifenlösung auf 20 ccm einer Mischung von 10 ccm ungefähr 18proz. Salzsäure und 10 ccm der erwähnten Kochsalzlösung fließen läßt, 10 ccm Petroläther zusetzt und nach kräftigem Schütteln zum Absetzen zurückstellt. In der abgeschiedenen Flüssigkeit wird das Alkali in einem Teile mit $^1/_1$ n. Salzsäure und Rosolsäure als Zusatz bestimmt. Die Differenz zwischen den beiden Alkalibestimmungen wird, wie bereits erwähnt, zur Berechnung der Fettsäuren benutzt.

---

1) Pharmazeutische Zeitung. 1902. No. 99.
2) Ebenda. 1903. No. 40.

Man kann aber auch, wie Schmatolla später gezeigt hat,[1]) durch direkte Titration des aus einer bestimmten Menge Kresolseifenlösung durch Schwefelsäure abgeschiedenen Kresolfettsäuregemisches den Gehalt an Fettsäuren titrimetrisch ermitteln. Ein Teil dieses Gemisches wird mit Alkohol verdünnt, damit die braune Farbe der Kresolfettsäuren bei der Titration weniger störend auftritt und unter reichlichem Zusatz von Phenolphthalein in der Wärme bis zur schwachen Rötung titriert. Der Kresolgehalt des Fettsäurengemisches läßt sich dann berechnen, wenn vorher die Menge der vorhandenen Kohlenwasserstoffe bestimmt wird, was nach Schmatolla in der Weise geschieht, daß man die Kresolseifenlösung mit 15proz. Kalilauge versetzt, mehrere Male mit Petroläther ausschüttelt, nach Verdampfen des letzteren den Rückstand trocknet und zur Wägung bringt. Später hat derselbe Analytiker dann noch eine weitere Bestimmungsweise des Kresols veröffentlicht[2]), nach welcher er den Kresolgehalt berechnet aus der Menge und dem spezifischen Gewicht der durch verdünnte Schwefelsäure erhaltenen Kresolfettsäurelösung.

Nächst Schmatolla waren es sodann Prof. Arnold und sein Mitarbeiter C. Mentzel, die einer Aufforderung in der Apothekerzeitung[3]) ihre Erfahrungen bei der Untersuchung des Lysols bekannt zu geben, entsprachen. Diese Veröffentlichung verdiente um so mehr Beachtung, als gerade das Präparat „Lysol" im Auftrage der Fabrikanten, abgesehen von anderen Chemikern, auch von Prof. Arnold auf seine gleichmäßige Zusammensetzung fortdauernd geprüft wird.

Arnold benutzt im wesentlichen die von G. A. Raupenstrauch[4]) empfohlene Destillationsmethode, bei der die in der Kresolseifenlösung enthaltenen Kresole mit dem Wasser der Kaliseife und den Neutralölen des Rohkresols übergehen, während Glyzerin und Seife in dem Fractionskolben zurückbleiben. Die Kresole werden fraktioniert aufgefangen und lassen so wegen des nahen Zusammenliegens der Siedepunkte allerdings einen nur annähernden Schluß auf die Komponenten des Kresols zu. Die Destillation erfolgt unter langsamem Erhitzen zunächst bis 105°, dann bis 187°, 195°, 205° und endet bei 210°. Die erste Fraktion enthält bei einer regelrecht zusammengesetzten Kresolseifenlösung fast das ganze vorhandene Wasser, die zweite Fraktion — die Temperatur steigt bald rasch an — enthält neben wenig Wasser etwa vorhandenes Phenol und geringe Mengen Kresole.

1) Chemikerzeitung. 1903. No. 50. S. 634.
2) Apothekerzeitung. 1904.
3) Ebenda. 1903. No. 6.
4) Arch. d. Pharmazie. Bd. III. Heft 3. 1891.

Alsdann gehen in rascher Folge die verschiedenen Kresole über, bis bei 205° sich die Destillation verlangsamt. Den Prozentgehalt des vorhandenen Kresols berechnet Arnold aus der Anzahl der überdestillierten ccm Kresol und dem spezifischen Gewicht des Kresoldestillates abzüglich der ebenfalls überdestillierten im Rohkresol vorhandenen Kohlenwasserstoffe. Letztere lassen sich quantitativ sehr leicht bestimmen, indem in einer graduierten Röhre 10 ccm des überdestillierten Kresols in 100 ccm 8proz. Natronlauge gelöst werden. Darauf gibt man 10 ccm Petroläther zu, schüttelt, läßt 24 Stunden absetzen und beobachtet die Zunahme der Petrolätherschicht. Diese gibt den Gehalt an Kohlenwasserstoffen direkt an.

Bei dieser Veröffentlichung kommen die genannten Verfasser auch auf die von Schmatolla herrührende Prüfungsmethode zu sprechen und meinen, daß diese vorläufig mehr theoretischen Wert, als praktische Bedeutung besitze. Sie betonen besonders, daß es ihnen unmöglich gewesen sei, das freie Alkali in derselben Weise, wie es Schmatolla für den Liquor Cresoli saponatus des Arzneibuches angibt, im Lysol und Lykresol zu bestimmen. Ich werde hierauf weiter unten zurückkommen.

Das Verfahren von Arnold und Mentzel wurde mehrfach nachgeprüft, so von Schmatolla[1]), der darauf hinweist, daß die Temperatur statt bis auf 210° bis auf etwa 300° gesteigert werden muß, wenn sämtliche Kresole überdestilliert werden sollen, wodurch natürlich Zersetzung der im Kolben vorhandenen Seife eintritt und so die Bestimmung der letzteren ungenau wird.

Auch Aufrecht beurteilt das erwähnte Verfahren in demselben Sinne ungünstig[2]) und gibt der im Kaiserlichen Gesundheitsamt von Fischer und Koske ausgearbeiteten Methode[3]) den Vorzug, nach der die Kresole mittels Wasserdampfs übergetrieben, ausgeäthert und nach dem Abdestillieren des Aethers und Trocknen gewogen werden.

Utz[4]), der sich mit dieser Methode bei der Untersuchung des Bacillols beschäftigt hat, hob hervor, daß die Destillation mit weniger Vorsicht ausgeführt verden kann, ohne ein Ueberschäumen oder Ueberhitzen befürchten zu müssen, hält aber das Verfahren von Arnold und Mentzel für einfacher. Letztere haben ihr Verfahren ebenfalls mit dem von Fischer und Koske verglichen und erhielten gut übereinstimmende Zahlen. Von diesen verschiedenen Untersuchungs-

1) Pharm. Zeitung. 1903. No. 28. — Chemiker-Zeitung. 1903. No. 27.
2) Pharm. Zeitung. 1905. No. 50.
3) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt. 1903. Bd. 19. S. 615.
4) Süddeutsche Apothekerzeitung. 1903. No. 44.

methoden habe ich bei der Prüfung von 11 Kresolseifenpräparaten die von Schmatolla und von Arnold und Mentzel angegebenen, mir am einfachsten erscheinenden benutzt.

Namentlich glaubte ich mich mit der Methode von Schmatolla beschäftigen zu müssen, da sie im großen Ganzen kein solches Beherrschen der analytischen Methodik voraussetzt, wie die Prüfungsweise von Arnold und Mentzel es verlangt.

Die Bestimmungen des freien Alkalis sowie des Gesamtalkalis habe ich nach Schmatolla in der bekannten Huggenbergschen Seifenbürette ausgeführt, die wegen der dreimaligen zylindrischen Erweiterung besonders zu Seifenuntersuchungen empfohlen werden kann. Die Ausschüttelungen mit Kochsalz wurden bei beiden immer dreimal wiederholt und die vereinigten Ausschüttelungen mit Phenolphtalein unter Kochen mit $^1/_{10}$ n. Schwefelsäure bzw. n. Kalilauge titriert. Die Bestimmung des freien Alkalis ist mir in sämtlichen Fällen im Gegensatz zu Arnold und Mentzel gelungen. Einmal erhielt ich bei der Ausschüttelung einer selbst bereiteten Kresolseifenlösung eine anscheinend schwer trennbare Emulsion, durch Zusatz von etwa 1 ccm Alkohol wurde diese aber sogleich zerstört; das zweite und dritte Ausschütteln mit Kochsalzlösung verlief ohne weiteren Zusatz von Alkohol glatt.

Wie sich später herausstellte, enthielt die zur Darstellung der Kresolseife benutzte Seife noch unverseiftes Oel. Als Gegenversuch wurde Kresolseifenlösung, die mit Kochsalzlösung keine Emulsion gab, mit nur wenig Prozenten Leinöl bzw. Olivenöl versetzt. Es entstand dann ebenfalls eine Emulsion, die durch Alkohol sich leicht zerstören ließ. Auch die untersuchten Präparate Bacillol und Lykresol gaben eine Emulsion, die auf Zusatz von Alkohol bald verschwand.

Die Bestimmung des Gesamtalkalis läßt sich ohne weiteres ausführen. Die Trennung des Kresolfettsäuregemisches von der sauren Kochsalzlösung geht rasch vor sich.

Das Kresolfettsäuregemisch konnte, wie Schmatolla[1]) angegeben hat, zur titrimetrischen Bestimmung der Fettsäuren benutzt werden, doch möchte ich dies nicht empfehlen. Das Gemisch kann so dunkel gefärbt sein, daß sogar noch Zusatz von einem Liter Alkohol die alkoholische Lösung, wegen der Unmöglichkeit, einen Farbenumschlag zu erkennen, selbst für das geübteste Auge trotz reichlichen Phenolphtaleinzusatzes zur Titration nicht zu benutzen ist. Es trat dies abgesehen von anderen Präparaten z. B. bei dem sehr guten Präparate No. 1 ein. Ich habe es daher vorgezogen, das Kresolfettsäuregemisch

---

1) Chemikerzeitung. 1903. No. 50.

im Glyzerintrockenschrank bei 105° zu trocknen, was — wenn der gewaschen wird — etwa 4 Stunden in Anspruch nimmt. Um die Kresole zu ermitteln, habe ich dann die aus der Differenz der freien Säuren und der Gesamtsäuren berechneten Fettsäuren von der Summe der Kresole und Fettsäuren abgezogen. Der Wert gibt die Kresole annähernd zu hoch an, erstens wegen der Neutralsalze aus dem Kresol stammend, zweitens wegen des Gehaltes des zur Seifenbereitung benutzten Öles an Glyzerin und unverseifbaren Bestandteilen. Der Gehalt des Leinöles D. A. B. IV an Glyzerin beträgt etwa 2%, während an unverseifbaren Bestandteilen ungefähr 1% vorhanden sind. Außerdem muß ich darauf aufmerksam machen, daß das Kresolfettsäuregemisch, auch wenn es sich klar abgeschieden hat, immer noch etwas Kochsalzlösung enthält. Ich habe bei jeder Untersuchung nach dem Trocknen die charakteristischen Kochsalzkristalle am Boden des betreffenden Kolbens gefunden. Um zu ermitteln, wieviel Kochsalz etwa mitgewogen wird, habe ich bei drei Versuchen das Kochsalz nach Entfernen der Kresole und Fettsäuren mit Silbernitrat titrimetrisch bestimmt. Es ergab sich, daß von dem 20 g Kresolseifenlösung entsprechenden Kresolfettsäuregemisch 0,2 g Kochsalz gleich 1% im Durchschnitt aufgenommen waren. Es waren also einschl. des Gehaltes des Kresols (D. A. B. IV) an Neutralölen mit 0,3% im ganzen von dem ermittelten Kresolsäuregemisch 2,65% abzuziehen. Selbst nach Abzug dieser 2,65% erscheinen die gewonnenen Ergebnisse bei fast allen Präparaten noch zu hoch. Wenn es sich bei diesen im wesentlichen nach Schmatolla gefundenen Werten hauptsächlich um solche handelt, die durch theoretische Rechnung gefunden wurden, so erlauben sie trotzdem, einen Schluß auf die ungefähre Zusammensetzung der untersuchten Präparate zu ziehen. Auf Grund der ermittelten Zahlen sind die Proben No. 4, 5, 9 direkt als stark minderwertige Ersatzprodukte für die nach dem Deutschen Arzneibuche hergestellte Kresolseifenlösung anzusehen. Der Gehalt an Kresol ist viel zu gering; ferner ist zu wenig Seife vorhanden. Letzteres findet sich auch noch bei No. 3, 8 und auch 6. Diesem Umstand ist aber, selbst wenn ein derartiges Präparat der Vorschrift des D. A. B. IV nicht entspricht, ein großer Wert meiner Ansicht nicht beizulegen, da die Seife nicht ihrer desinfizierenden Kraft wegen zugesetzt wird, sondern hauptsächlich zu dem Zweck, die Kresole leichter löslich zu machen. Dieser Zweck wird aber auch bei einem geringeren Seifengehalt als dem vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen erreicht.

Ich möchte in dieser Hinsicht auf das Präparat No. 7 aufmerksam machen, das nach Angabe des Fabrikanten und auch nach den von

mir ausgeführten Analysen 60% Kresole und etwa 32—34% Seife enthält. Die Löslichkeit dieses Präparates ist gleich den anderen mit größerem Seifengehalt.

Aus den Untersuchungen geht ferner hervor, daß die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von großer Bedeutung ist. Bei den Präparaten, die freies Alkali enthalten, das offenbar zugesetzt wird, um Seife vorzutäuschen, ist dieses verhältnismäßig sehr hoch (No. 4, 5 und auch 8). Das spezifische Gewicht guter Kresolseifenlösungen schwankt, wie Thoms[1]) ermittelt hat und aus den Zahlen der vorliegenden Tabelle ebenfalls hervorgeht, zwischen engen Grenzen, es bewegt sich von 1,035 bis 1,050 (bei 15°). Beim Präparat No. 9, das nur wenig freies Alkali enthält, aber ziemlich viel Wasser, ähnlich den Präparaten mit viel Alkali, sinkt das spez. Gewicht auf 1,0258 (s. umstehende Tabelle I).

In der folgenden Tabelle sind die nach der Methode von Arnold und C. Mentzel erzielten Analysenergebnisse aufgeführt. Die Bestimmungen ließen sich mit Ausnahme der wasserreichen Präparate ohne weiteres glatt ausführen. Bei dem letzteren habe ich, um die sonst zu viel Zeit in Anspruch nehmende Destillation abzukürzen, immer 6 g Bimsstein in der Größe dicker Erbsen der zu destillierenden Kresolseifenlösung zugefügt. Es erleichterte dies die Destillation zwar, aber sie mußte trotzdem, um das Stoßen und Ueberschäumen zu vermeiden, mit Vorsicht ausgeführt werden.

Den Bedenken Schmatollas und Aufrechts, daß ein Teil der Kresole zurückgehalten wird, muß ich beipflichten, namentlich unter Hinweis auf die selbst dargestellte Kresolseifenlösung. Bei sorgfältigster Destillation gelang es nicht, 50% Kresole zurückzugewinnen. Die Temperatur wurde nicht über 210° gesteigert. Die Eigenschaften des zwischen 205—210° übergehenden Destillates waren von denen der bei niedriger Temperatur übergehenden Kresole augenscheinlich verschieden. Das Destillat war intensiv gelb gefärbt, nicht mehr dünnflüssig, sondern dickflüssig; es erstarrte im Destillationsrohr und stellte eine der gelben Vaseline ähnliche Masse dar. Diese Erscheinung wurde bei der Destillation der Kresolseifen mehrere Male beobachtet. Trotzdem ziehe ich die Destillationsmethode von Arnold im großen ganzen der Schmatollaschen vor, da sie innerhalb eines Zeitraumes von 2—3 Stunden einen annähernd genauen Aufschluß über die Zusammensetzung einer Kresolseifenlösung gibt und dabei die Bestandteile direkt bestimmt.

1) Apothekerzeitung. 1905. No. 36.

Ta-

Uebersicht über die untersuchten Kresol-

Laufende No.	Herkunft	Farbe	Spez. Gewicht	Lösung in			Verhalten gegen physiol. NaCl-Lösung nach vorherigem Erwärmen mit KOH	Freies Alkali (KOH) %
				Wasser 1 : 10	Alkohol 1 : 10	Petroläther 1 : 10		
1	Darmstadt	dunkelbraun	1,0456	braun, klar	gelb, klar	gelb, klar	stark getrübt	0,13
2	Hamburg	hellbraun	1,0345	gelb, klar	gelb, klar	gelb, klar	stark getrübt	0,03
3	Flörsheim	hellbraun	1,0410	hellgelb klar	hellgelb klar	hellgelb klar	schwach getrübt	0,29
4	Cöln	schwarzbraun	1,086	schmutziggelb, trübe	schwarzgelb, trübe	gelb, stark trübe	stark getrübt	5,76
5	Bertsdorf	schwarzbraun	1,0858	schmutziggelb, stark trübe	gelb, trübe	gelb, stark trübe	schwach getrübt	5,85
6	Homburg Höhe	hellbraun	1,038	hellgelb, schwach trübe	braun, gelb, opaleszierend	hellgelb, klar	stark getrübt	0,38
7	Krelution Flörsheim	smaragdgrün	1,046	2 klar, 1 grün	klar, grün	trübe, grün	stark getrübt	0,50
8	Bacillol	dunkelbraun	1,0636	bräunl. gelb, schwach trübe	bräunl. gelb, schwach trübe	unlöslich in Petroläther	fast klar	2,91
9	Lykresol	dunkelbraun	1,0258	bräunl. gelb, schwach trübe	bräunl. gelb, schwach trübe	bräunlich gelb, klar	stark getrübt	0,11
10	Liq. Cresol. saponat. selbstbereitet	dunkelbraun	1,040	klar, hellgelb	klar, hellgelb	klar hellgelb	fast klar	0,23
11	Elberfeld. Metakalintabletten	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle II.

Uebersicht über das spezifische Gewicht der nach Arnold und Mentzel überdestillierten Kresole.

Zusammensetzung	No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spez. Gew. bei 15°.	1,038	1,0414	1,041	1,034	1,036	1,036	1,038	1,027	1,024	1,040

Uebersicht über die in den überdestillierten Kresolen ermittelten Neutralöle.

Neutralöle in Proz. .	0,75	1,2	1,06	1,8	0,9	1,1	0,80	1,05	1,30	0,54

Uebersicht über die nach der Methode Arnold und Mentzel erhaltenen Gesamtresultate.

Wasser in g . . .	9,00	9,00	26,40	44,00	45,40	20,50	9,40	33,00	41,10	12,50
Kresole in g . . .	47,48	46,70	45,03	17,77	15,77	45,52	60,76	42,08	36,17	47,09
Neutralöle in g . .	0,75	1,20	1,06	1,80	0,90	1,1	0,80	1,05	1,30	0,54
Seife u. Glyzerin in g	42,00	41,50	27,10	35,90	37,40	32,70	28,70	23,50	21,20	39,60
Summe in g . . .	99,23	98,40	99,59	99,47	99,47	99,82	99,66	99,63	99,77	99,73

belle I.

seifenlösungen und Kresolseifenpräparate.

Gesamt-alkali (KOH) %	Fettsäuren berechnet aus der Differenz zwischen freiem und gebundenem Alkali	Summe der Fettsäuren und Kresole einschl. Glyzerin, Unverseifbares u. Kohlenwasserstoffe	Kresole berechnet aus der Differenz der Summe der Fettsäuren und Kresole und den rechnerisch ermittelten Fettsäuren	Abzüglich: 1,0 Glyzerin 0,15 Kohlenwasserstoffe 0,5 Unverseifbares 1,0 Kochsalz 2,65	Bleibt an Kresolen %	Preis per 100 Kilo Mark
5,02	24,57	82,27	57,70	2,65	55,05	90,00
4,52	22,56	80,16	57,16		54,95	115,00
3,73	17,29	68,57	51,28		48,63	40,00
9,58	19,20	48,40	29,20		26,55	35,00
8,88	15,23	47,33	32,10		29,45	45,00
4,32	19,80	76,25	56,45		53,80	35,00
3,38	14,47	86,50	72,03		69,38	90,00
5,43	12,63	66,00	53,37		50,72	60,00
3,31	16,08	52,35	36,27		33,62	85,00
4,52	21,57	77,15	55,58		52,93	—
13,35	—	85,75	—		—	—

Auffallend ist es, daß bei No. 4 und 5 der Unterschied im Gehalt der Kresole, direkt nach Arnold und Mentzel und indirekt nach Schmatolla bestimmt, so groß ist. Man könnte annehmen, daß dies vielleicht an dem großen Alkaligehalt der betreffenden Kresolseifen liegt. Um Klarheit hierüber zu gewinnen, habe ich mir eine Kresolseifenlösung folgender Zusammensetzung hergestellt:

Liquor Cresoli saponatus.

(Kresolgehalt 50%, Wassergehalt der Seife 34,70%)	40,0 g
Kresol selbst bereitet	4,0 g
Kal. caust.	2,0 g
Aq. dest.	4,0 g
Sa.	50,0 g

Die fraktionierte Destillation ergab folgendes:

Wasser	11.4 g
Kresole (spez. Gew. 1.04) 18.3 ccm =	18.9 g
Seife + Glyzerin	19.0 g
	Sa. 49.3 g

Es waren demnach, obgleich bei der Destillation die Temperatur bis auf 240° gesteigert wurde, noch 5.1 g Kreosole im Destillationsrückstand vorhanden. Hieraus folgt, daß die Destillationsmethode von Arnold und Mentzel bei stark alkalischen Kresolseifenlösungen den Gehalt an Kresolen viel zu niedrig angibt.

Eine Kresolseifenlösung darf aber nicht allein nach der Summe der in ihr vorhandenen Kresole, sowie Seife bewertet werden; es ist vor allen Dingen notwendig, sich Aufschluß über die Art der Komponenten des Kresols zu verschaffen. Das im Handel vorkommende Kresol besteht nach Raschig[1]) im Mittel aus 40% o-Kresol, 35% m-Kresol und 25% p-Kresol. Was die bakterizide Kraft dieser Kresole anbelangt, so steht nach den Arbeiten verschiedener Bakteriologen das m-Kresol an erster Stelle; es folgt das p-Kresol und in weitem Abstand erst das o-Kresol. Wie schon oben erwähnt, ist eine genaue Trennung der Kresole auf dem Wege der fraktionierten Destillation nicht möglich, da ihre Siedepunkte zu nahe beisammen liegen.

Lunge weist in seinem Lehrbuche zur Trennung der Kresole auf die Arbeiten von L. Lederer[2]) hin. Letztere Bestimmungsweise benutzt zur Trennung die verschiedene Löslichkeit der verschiedenen Kresoxacetsäuren in Benzol und deren Natronsalz in heißem Wasser. Das Verfahren ist aber sehr umständlich und zeitraubend. In der mir zur Verfügung stehenden Literatur habe ich dann noch eine bromtitrimetrische Methode zur Bestimmung von m-Kresol gefunden von Ditz und Cediwoda[3]), die aber, wie später Ditz[4]) selbst erklärt, nur anwendbar ist bei reinen Kresolen, also nur bei vollständiger Abwesenheit von Phenolen und Xylenolen. Es blieb mir also nur übrig, mich der von Raschig[5]) empfohlenen Methode zu bedienen, nach der in einem Gemisch der drei verschiedenen Kresole das m-Kresol dadurch bestimmt wird, daß 10 g der Kresole zunächst

1) Zeitschrift für angewandte Chemie. 1900. S. 759.
2) D. R. P. 79514. Zeitschrift für angewandte Chemie. 1895. S. 114.
3) Ebenda. 1899. S. 873, 897.
4) Ebenda. 1900. S. 1050.
5) Ebenda. 1900. S. 759.

sulfuriert werden durch mindestens eine Stunde dauerndes Erhitzen mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Wassertrockenschrank. Nach der Sulfurierung werden die Kresole unter der Wasserleitung gekühlt und auf einmal mit 90 ccm gewöhnlicher Salpetersäure (spez. Gewicht 1,038—1,040) unter Umschütteln versetzt. Die Nitrierung ist nach 10 Minuten vollendet. Es wird hierbei nur das sulfurierte m-Kresol zu Trinitro-m-Kresol nitriert, während die beiden anderen Kresole vollständig zu Oxalsäure verbrannt werden.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wird in eine Porzellanschale gegossen, die 40 ccm Wasser enthält, worauf der im Kolben verbleibende Rest mit 40 ccm Wasser nachgespült wird.

Das Trinito-m-Kresol erstarrt zu gelben Kristallen, die nach völligem Erkalten mittels der Saugpumpe abfiltriert und nach Auswaschen mit 10 ccm Wasser bei 95—100° getrocknet werden. Das gewogene Trinitro-m-Kresol, durch 1,74 dividiert, gibt den Gehalt an m-Kresol an.

Ich habe bei sämtlichen Präparaten und einer kleineren Reihe von Rohkresolen diese Bestimmungen ausgeführt. Bei den Kresol-

Uebersicht über den Metakresolgehalt einiger Kresole des Handels.

Lfd. No.	Herkunft	Metakresol %
1	Kresol „Raschig"	26,44
2	Kresol „Ludwigshafen"	27,17
3	Kresol unbekannter Herkunft	50,95
4	Krieger & Cie., Koblenz	35,73
5	Kresol, selbst gemischt aus reinen Präparaten von Merck	35,15

Uebersicht über das in den isolierten Kresolen bestimmte Metakresol.

Lfd. No.	Herkunft	Kresole: isoliert nach Ditz & Clauser (Prof. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. II, S. 750)	Kresole: überdestilliert nach d. Methode von Arnold und Mentzel
		% Metakresol	% Metakresol
1	Darmstadt	51,50	50,70
2	Hamburg	31,37	31,60
3	Flörsheim	30,61	29,45
4	Köln	42,87	39,50
5	Bertsdorf	41,91	41,60
6	Hamburg	33,10	34,20
7	Krelution Flörsheim	32,44	32,40
8	Bazillol		27,70
9	Lykresol		37,08
10	Liq. Cresol. saponat. selbst bereitet		34,70
11	Elberfeld, Metakalintabletten	94,75	

seifen wurde die m-Kresolbestimmung einmal in den nach dem Verfahren von Ditz und Clauser isolierten Kresolen gemacht, während zur Gegenprobe die nach der Arnold'schen Destillationsmethode gewonnenen Kresole dienten.

Wie die bakteriologischen Untersuchungen, die in der bakteriologischen Abteilung der hygienisch-chemischen Untersuchungsstelle VIII. A. K. ausgeführt worden sind, zeigten, war den Präparaten, die den höchsten Gehalt an Metakresol besaßen, auch eine höhere bakterizide Kraft eigen; z. B. besonders die Kresolseifenlösung No. 1, die besser und erheblich billiger ist als das Präparat No. 2. Um einen gleichmäßigen Desinfektionswert der Kresolseifenlösung zu erzielen, ist es erforderlich, daß das verwendete Kresol mindestens 35% m-Kresol enthält.

Ferner wäre vom D. A. B. IV die quantitative Bestimmung der Neutralöle aufzunehmen, im Gegensatz zu der jetzigen qualitativen Probe.

Wenn dann noch der Kresolgehalt auf 66% erhöht würde, wie das bei dem Präparat „Krelution" bereits eingeführt ist — allerdings ohne festgelegten m-Kresolgehalt — so besäße der Arzt in einer derartigen Kresolseifenlösung ein Desinfiziens, das den Anforderungen der Antiseptik besser entsprochen würde, als die meisten der zur Zeit im Handel befindlichen Präparate.

(Eingegangen März 1906.)

II. Teil.

Die Ausführungen im I. Teil betrafen gewissermaßen nur die experimentellen Versuche, die notwendig waren, um sich in die bis dahin üblichen Methoden der Kresolseifenuntersuchungen einzuarbeiten. Ich glaube gezeigt zu haben, daß sowohl die Methode von Arnold (Hannover), als auch die von Schmatolla (Berlin) nicht einwandfrei ist. Der ersteren gebe ich auch nach wiederholter Nachprüfung den Vorzug, weil sie die Bestandteile, wie in dem I. Teil bereits gesagt, direkt bestimmt. Aber trotzdem haften ihr Mängel an, deren Beseitigung wünschenswert erschien. So ist abgesehen von anderen Fehlern, auf die ich bereits im Vorhergehenden aufmerksam gemacht habe, die Art der Fettsäuren der Seife, welche zur Darstellung des betreffenden Liquor Cresoli saponatus gedient hat, bei der fraktionierten Destillation nicht festzustellen, da durch die hohe Temperatur — etwa 200° — Zersetzung eintritt, worauf bei dem praktischen Versuch schon der penetrante Geruch des Kolbenrückstandes nach Akrolein hinweist. — Die im Kaiserlichen Gesundheitsamt von Fischer und

Koske[1]) vorgeschlagene Untersuchungsmethode sucht die Zersetzung der Seife zu vermeiden, indem sie die Kresole durch Wasserdampf übertreiben läßt. Doch wird hierdurch nach Aufrecht[2]) nur eine relativ gute Trennung erreicht.

Eine einfach und praktisch erscheinende Methode veröffentlichte G. Wesenberg in der Pharmazeutischen Zeitung[3]). Er benutzte das von Raschig angegebene Verfahren zur Bestimmung von Metakresol in Kresolgemischen direkt zur Wertbestimmung der Kresolseifenlösung. Letztere wird in bekannter Weise sulfuriert und dann nitriert. Nach Wesenberg bleibt ein aus Trinitrometakresol und Fettsäuren bestehender Kristallkuchen zurück, dem nach dem Trocknen mit Petroläther nur die Fettsäuren entzogen zu werden brauchen. Der Rückstand wird wiederum getrocknet, gewogen und gibt so das reine Trinitrometakresol an, während die Differenz zwischen dem getrockneten Kristallkuchen und dem reinen Trinitrometakresol gleich dem Gehalt an Fettsäuren ist. Später gibt Wesenberg in derselben Zeitung[4]) zu, daß das Verfahren bei den gewöhnlichen Kresolseifenlösungen nicht anwendbar sei. Infolge des Wassergehaltes erfolge nur eine ungenügende Sulfurierung und Nitrierung der Kresole. Seine Behauptung, daß das genannte Verfahren zur Untersuchung des festen Kresolseifenpräparates „Metakalin" zu gebrauchen sei, hält er aber aufrecht. Die genannte Mitteilung gibt dem Leiter des erwähnten Blattes Veranlassung zu der Erklärung, daß, wenn in der Besprechung der Pharmazeutischen Zeitung[5]) das Raschigsche Verfahren in Zusammenhang mit der Prüfung der Kresolseifenlösungen erwähnt wurde, dies nur geschah in der stillschweigenden Voraussetzung, daß diese Lösungen vorher eingedampft wurden. Diese Voraussetzung hat jedenfalls der Betreffende nicht durch einen praktischen Versuch zu bestätigen gesucht. Denn sonst würde er sich davon überzeugt haben, daß die Kresolseifenlösung beim Eindampfen nicht nur Wasser, sondern gleichzeitig in reichlicher Menge Kresole abgibt. Hierauf weist schon der intensive Geruch des sich verflüchtigenden Kresols hin.

Die Flüchtigkeit des Kresols ließ sich durch folgenden praktischen Versuch beweisen. 5 g Originallysol wurde in einer Porzellanschale mit Sand gemischt, eine Stunde unter zeitweiligem Umrühren auf dem

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt. 1903. Bd. 19. S. 615.
2) Pharmazeutische Zeitung. 1905. No. 51.
3) Desgl. 1905. No. 27.
4) Desgl. 1905. No. 43.
5) Pharmazeutische Zeitung. 1905. No. 35.

Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten gewogen. Von 5 g waren nur noch 3 g vorhanden, was einem Gesamtverlust von 40 % entspricht. Da das Lysol, wie die fraktionierte Destillation ergab, einen Wassergehalt von etwa 10 % besaß, so hatten sich 30 % der vorhandenen Kresole verflüchtigt. Das Eindampfen von Kresolseifenlösungen auf dem Wasserbade ist daher zu vermeiden. Man kann aber auch ohne Verlust von Kresolen einer Kresolseifenlösung das Wasser entziehen, indem man diese mit scharf getrocknetem, schwefelsaurem Natrium, das bekanntlich zum Trocknen von Flüssigkeiten organischer Natur gebraucht wird, behandelt. Bei einer derartig entwässerten Kresolseifenlösung versagt das Wesenbergsche Verfahren ebenfalls. Nicht nur der Wassergehalt wirkt störend bei der Sulfurierung und Nitrierung, sondern auch der Gehalt an Fettsäuren. Ich habe eine mit Natriumsulfat behandelte Kresolseifenlösung, die einen Metakresolgehalt von 36 % besaß, sulfuriert und nitriert. Es entstand eine dunkelbraune klebrige Masse, mit der absolut nichts anzufangen war. Wenn Wesenberg bei seiner Metakalinuntersuchung einen trocknen Kristallkuchen erhalten hat, so hat dies einzig und allein seinen Grund in dem hohen Gehalt des Metakalins an Metakresol (73,5 %). Es bildet sich eine diesem Gehalt entsprechende Menge von Trinitrometakresol, dessen Kristallisationsfähigkeit durch die geringe Menge der im Metakalin enthaltenen Fettsäuren — letztere verhalten sich zum Trinitrometakresol ungefähr wie 1 : 16 — nicht oder kaum beeinflußt wird, wodurch die Entstehung einer Schmiere verhindert wird.

Anders ist dies bei gewöhnlichen Kresolseifenlösungen des Handels, die nur einen Gehalt von durchschnittlich 30—50 % Metakresol aufweisen.

Bei der Untersuchung von Metakalin nach dem von Wesenberg angegebenen Verfahren wird der Metakresolgehalt zu niedrig, der Gehalt an Fettsäuren zu hoch ermittelt. Anstatt der im Metakalin vorhandenen 73,5 % Metakresol erhielt ich 66,00, 65,80 und 66,06 %. Es ist also die Nitrierung trotz des Erhitzens auf dem Wasserbade eine unvollständige. Auch bemerkte ich, daß beim Behandeln des Kristallkuchens mit Petroläther (bei 40° siedend) Trinitrometakresol in diesen überging. Bei der Extraktion im Soxhletschen Apparat trat im Kolben bald eine reichliche Abscheidung von Kristallen ein. Die Fettsäuren müssen daher durch mitgewogenes Trinitrometakresol zu hoch gefunden werden. Es ergaben sich 17,96 bzw. 17,60 %. Mein unten näher beschriebenes Verfahren hatte folgendes Ergebnis:

Metakresol:	Fettsäuren:
73,80 %	16,00 %
73,00 %	16,31 %

Die im Anschluß an die im I. Teil aufgeführten Beobachtungen wieder aufgenommenen Versuche führten zunächst zu einem negativen Resultat. Ich hatte damals gehofft, durch Behandeln der Kresolseifenlösung mit entwässertem schwefelsaurem Natrium das in der Kresolseife vorhandene Wasser zu binden, unter gleichzeitiger Umwandlung der leichtlöslichen Kaliseife in die schwerer lösliche Natronseife und wollte dann durch Azeton das Trikresol ausziehen. Es erwies sich letzteres jedoch als nicht möglich, die gebildete Natronseife ging dabei wieder in Lösung. Auch gelang es nicht durch Umwandlung der Kresole in Ester mittels Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (Natronlauge) zum Ziele zu kommen. Hierbei schied sich wohl die Natronseife ab; ob quantitativ, habe ich nicht weiter untersucht. Jedenfalls verlief die Esterbildung nicht quantitativ, wie bei einer reinen selbst dargestellten Kresolseifenlösung festgestellt wurde.

Weiter überzeugte ich mich durch eine Reihe von Versuchen mit reinem, aus Merkschen Präparaten gemischtem Kresol, daß eine quantitative Bestimmung auf diesem Wege nicht möglich war. Ich habe aber bei meinen späteren Versuchen das Grundprinzip, das mir von Anfang vorschwebte, nämlich die Umwandlung der Kaliseife in die Natronseife, niemals aufgegeben. Nach einer großen Anzahl von dahin zielenden Versuchen wurde das Ziel auf folgende einfache Weise erreicht.

Eine genau abgewogene Menge der zu untersuchenden Kresolseifenlösung — etwa 5 g — wird in einer Porzellanschale mit 20 ccm einer $33\frac{1}{3}$ proz. Natronlauge versetzt. Es bildet sich unter Umrühren eine salbenartige Masse, die mit 100 g Kochsalz gemischt und nach Zusatz von 200 ccm Wasser bis zum starken Sieden und Bildung einer dicken Kristallhaut erhitzt wird. Alsdann wird durch Eintauchen der Schale in Wasser bzw. Eiswasser rasch abgekühlt. Nach eingetretener Abkühlung wird, um einem Aufweichen der Natronseife durch das vorhandene freie Kaliumhydroxyd vorzubeugen, sofort die überstehende Flüssigkeit mittels der Saugpumpe abfiltriert. Die abgeschiedene Seife, die in großen, weißen oder gelben bis gelbbraunen, der Reinheit der angewandten Seife oder Kresole entsprechenden Lappen in der Flüssigkeit schwimmt, wird zunächst zurückgehalten und mit dem zum Teil abgeschiedenen Kochsalz unter Zuhilfenahme eines Pistills zerrieben, um etwaige in der Seife mechanisch eingeschlossene Kresolate leichter dem Auslaugen durch gesättigte Kochsalzlösung zugänglich zu machen. Mittels eines Kartenblattes und eines Glasstabes, der in bekannter Weise mit einem Stück Gummischlauch versehen ist, gelingt es leicht, den Inhalt der Schale quantitativ auf den Trichter zu bringen.

Beim Filtrieren ist es zweckmäßig, die Filterscheibe mit einer fingerdicken Schicht von gepulvertem Kochsalz zu beschicken. Auf diese Weise läßt sich die auf dem Filter befindliche Natronseife leicht quantitativ wegnehmen und in eine Porzellanschale überführen. Man braucht bloß den Trichter umzukehren; bei leisem Klopfen an die Trichterwandung löst sich das Kochsalz mit der Seife von der Wandung ab. Mit einem Messer lassen sich weiter noch im Trichter befindliche Seifenreste entfernen. Zum Auswaschen der Natronseife dienen 150 ccm gesättigte Kochsalzlösung. Die Seife kann mit dem Kochsalz getrocknet und dann im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Alkohol ausgezogen oder auch, was ich als nicht so umständlich vorgezogen habe, quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt und mit Salzsäure zersetzt werden. Nach Zusatz von Aether wird kräftig geschüttelt. Es ist dies zu empfehlen, da die Flüssigkeit, in der die freien Fettsäuren suspendiert sind, ein hohes spezifisches Gewicht besitzt und infolgedessen nach meinen Erfahrungen die quantitative Abscheidung der ätherischen Fettsäurelösung verlangsamt. Der Aether wird in der bekannten Weise abdestilliert, und die im Kolben zurückbleibenden Fettsäuren im Glyzerintrockenschrank so lange getrocknet, bis eine geringe Gewichtszunahme festgestellt ist. Um noch schneller fertig zu werden, kann schließlich das Fettsäuregemisch nach dem Abdestillieren des Aethers unter Zugabe von Phenolphtalein als Indikator mit Kalilauge direkt titriert werden. Die Berechnung erfolgt unter Zugrundelegung des Faktors der Oelsäure 199. Auch so ergeben sich Werte, die der Praxis vollauf genügen.

Befinden sich in einer Kresolseifenlösung reichliche Mengen Kohlenwasserstoffe, was bei einer Vorprobe nach den bekannten Reaktionen von Schmatolla leicht zu erkennen ist, so wird am besten die abgeschiedene Natronseife mit dem Kochsalz in einer Porzellanschale getrocknet, der Rückstand zerrieben, in eine Fettpatrone gefüllt und im Soxhletschen Apparat mit Petroläther sechs Stunden ausgezogen. Der Auszug wird nach dem Abdestillieren des Petroläthers bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Rückstand in der Fettpatrone wird entweder mit Alkohol ausgezogen, um die Natronseife als solche zur Wägung zu bringen, oder er wird im Scheidetrichter mit Salzsäure zersetzt und weiter behandelt, wie oben bereits erwähnt.

Die Kresole befinden sich im Filtrate, das lichtgelb gefärbt ist, wenn zur Darstellung der Kresolseifenlösung ein gut gereinigtes Rohkresol verwendet wurde. Dunkelgelb bis dunkelbraun erscheint das Filtrat, wenn braun bis schwarz gefärbtes Kresol benutzt wurde.

Uebrigens ist die Anwendung eines derartig gefärbten Kresols nicht zu beanstanden, da bei meinen Untersuchungen von Rohkresolen gerade die dunkelgefärbten oft einen außerordentlich hohen Gehalt an dem in bakterizider Hinsicht wirksamsten m-Kresol besaßen. Ich stellte bei ihnen einen m-Kresolgehalt von 50 bis 60 % fest, während die hellgefärbten Kresole nur einen Gehalt von 30 bis 40 % zeigten.

Ferner kann die braune Farbe des Filtrates davon herrühren, daß minderwertige Leinölseifen, Tran- oder Harzseifen von den Fabrikanten zur Darstellung der Kresolseife benutzt wurden. Schließlich hat in der Kresolseifenlösung vorhandenes freies Alkali (KOH), das von unreellen Darstellern benutzt wird, um das spezifische Gewicht der Kresolseifenlösung in die Höhe zu bringen, und so den geringen Gehalt an Kresol und Seife zu verdecken, die Wirkung, daß Seife gelöst und so das Filtrat dunkler gefärbt wird.

Das Filtrat wird im Scheidetrichter mit 30 ccm 25 proz. Salzsäure und mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt, nachdem die Saugflasche vorher zweimal mit je 20 ccm Wasser ausgespült worden ist. Beim Zusatz der Salzsäure tritt eine nicht unbeträchtliche Erwärmung ein. Es ist daher ratsam, den zum Aufnehmen der Kresole erforderlichen Aetherzusatz in der Höhe von 100 ccm erst nach dem völligen Erkalten zu machen. Auch dann muß wieder kräftig geschüttelt werden. Gewöhnlich sind bereits nach 20 Minuten die Kresole quantitativ in den Aether übergegangen, was an der unter der Aetherschicht befindlichen, kristallblanken Flüssigkeit zu erkennen ist. Darauf wird letztere abgelassen, die ätherische Kresollösung zweimal mit 50 ccm Wasser gewaschen und quantitativ in einen Kolben, am zweckmäßigsten in einen 300 ccm fassenden Rundkolben, der später auch zum Sulfurieren und Nitrieren des m-Kresols dient, übergeführt. Man hat hierbei darauf zn achten, daß der Hals des Scheidetrichters vorher vorsichtig von den gewöhnlich dort vorhandenen Kochsalzkriställchen gereinigt wird. Diese gelangen sonst in den Kolben und würden das Resultat beeinflussen.

Nach dem Abdestillieren des Aethers sind die Kresole zu trocknen; hierbei ist besondere Sorgfalt zu verwenden, denn die Kresole sind im allgemeinen viel flüchtiger, als gewöhnlich angenommen wird.

Wenn nach Lunge „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“ bei der Analyse eines Gemisches von Kresolen und Phenolen selbst nach zwei- bis dreistündigem Trocknen bei einer Temperatur von 100 bis 110° der eintretende Verlust von Phenolen vollkommen irrelevant und für das Resultat gänzlich belanglos sein soll, so kann

ich dieser Ansicht[1] auf Grund meiner Erfahrungen nicht beitreten. Ich habe bei nur zweistündigem Trocknen des Trikresols im Glyzerintrockenschrank und bei einer Temperatur von nur 102° gefunden, daß sogar erheblich zu nennende Verluste eintreten, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht. Von 5,0214 bezw. 4,9377 g Kresol waren nach dem Trocknen noch 4,7552 bezw. 4,6835 g vorhanden, was einen Verlust von 5,30 bezw. 5,14 % bedeutet. Es ist hierbei zu bemerken, daß die Kresole, gemischt aus reinem Ortho-, Meta- und Parakresol von Merk, Darmstadt, sich etwa nicht in einer Porzellanschale oder einem Erlenmeyerkolben befanden, sondern in 300 ccm fassenden Schottschen Stehrundkolben, deren Hals eine Länge von 7 cm und eine lichte Weite von 2,25 cm besaß. Der Durchmesser der Kolbenrundung betrug an der weitesten Stelle 8,5 cm. Diese genauen Angaben erscheinen mir notwendig, weil beim Trocknen der Kresole in Kolben von anderen Größenverhältnissen sich andere Resultate ergeben würden.

Um Verluste von Kresol zu vermeiden, wurde in den Kolbenhals ein Einsatz in Form einer kleinen Glaskugel gebracht, die an zwei gegenüberliegenden Stellen durchlöcherte Fortsätze besaß, um den nach dem Abdestillieren noch vorhandenen Aether durchzulassen. Es wurde hiermit jedoch nichts erreicht.

Anstatt im Glyzerintrockenschranke trocknete ich dann im Wasserbade, ebenfalls unter Anwendung des Einsatzes, mit dem Erfolg, daß sich selbst der vorhandene Aether nicht mehr verflüchtigte, sich vielmehr infolge der Abkühlung des oberen Kolbenhalses durch die umgebende Luft kondensierte und in den Kolben zurücktropfte.

Ich ersetzte darauf die Glyzerinwasserfüllung des Trockenschrankes durch destilliertes Wasser. Hierdurch wurde die Innentemperatur von 102° auf 98° beim Trocknen herabgesetzt. Auch bei dieser niedrigeren Temperatur ließ sich bei zweistündigem Trocknen von 5 g Kresol noch ein Verlust von 0,88 bis 0,95 % ermitteln. Um nun genau festzustellen, welche Zeit erforderlich ist, um die aus 5 g Kresolseifenlösung gewonnenen Kresole vom Aether zu befreien und zu trocknen, habe ich 2,5 g Kresol mit 2 g Aether gemischt, so viel als gewöhnlich im Kolben nach dem Abdestillieren zurückbleibt, und bei 98° getrocknet. Es ergab sich, daß hierzu vier Stunden erforderlich sind. Dies trifft natürlich nur zu bei Kresolseifenlösungen, die den vorschriftsmäßigen Gehalt von 50 % Kresol besitzen. Bei Präparaten von geringerem Kresolgehalt wird infolge der Flüchtigkeit der

---

1) G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. 2. S. 757.

Kresole bei vierstündigem Trocknen der Gehalt zu niedrig ermittelt werden. Bei derartigen minderwertigen Produkten wurde zunächst auf einer Rezeptierwage das Gewicht des Aetherkresolgemisches nach dem Abdestillieren festgestellt, beim Trocknen von Zeit zu Zeit gewogen und dieses als beendet angesehen, wenn bei einem abermaligen 30 Minuten dauernden Erwärmen eine Abnahme von nur 0,25 g eintrat.

Die mit dem Trocknen verbundenen Schwierigkeiten haben mich später veranlaßt, die Kresole nicht mehr durch Wägung, sondern durch Abmessen zu bestimmen. Das im Kolben nach dem Abdestillieren des Aethers zurückbleibende Kresol wird mit 5 ccm $33\,^1/_3$ proz. Natronlauge versetzt und dann auf lebhaft siedendem Wasserbade bis zum vollständigen Verjagen des Aethers erwärmt. Dies ist geschehen, wenn beim Bewegen des Kolbens ein Aufschäumen nicht mehr eintritt. Der Inhalt des Kolbens wird nun in eine Huggenbergsche Seifenbürette übergeführt, mit 10 ccm 25 proz. Salzsäure versetzt und nach dem Erkalten mit gesättigter Kochsalzlösung bis zu einem bestimmten Teilstrich aufgefüllt. Darauf setzt man 50 ccm Petroläther zu und mischt durch kräftiges Schütteln. Nach einer Stunde kann man bereits die Anzahl ccm Kresol ablesen, die mit dem Faktor 1,040 multipliziert das Gewicht des vorhandenen Kresols in Grammen ergibt.

Der angeführte Faktor 1,040 ist das mittlere, spezifische Gewicht der gewöhnlich im Handel vorkommenden Kresole.

Um genauer ablesen zu können, habe ich mir eine Bürette anfertigen lassen, die unten über dem Glashahn eine kugelige Erweiterung von 60 ccm Inhalt besitzt und gewissermaßen als Mischkugel dient. Daran schließt sich ein kalibriertes Rohr von 5 ccm Inhalt, das in $^1/_{20}$ ccm geteilt ist, an. Oben trägt die Bürette eine zylindrische Erweiterung von 50 ccm Inhalt und ist mit einem Gasstopfen verschlossen. Bei $^1/_{20}$ ccm Teilung ist noch durch Augenmaß ein ziemlich genaues Abmessen von 0,025 ccm möglich, so daß bei Anwendung von 5 g Kresolseifenlösung höchstens ein Fehler von 0,5 % vorkommen kann, eine Genauigkeit, die für ein technisches Präparat, wie es die Kresolseifenlösung ist, vollständig genügt.

Ich muß darauf aufmerksam machen, daß man das Ablesen nicht zu lange hinausschieben darf. Läßt man zum Beispiel stehen, bis die Flüssigkeit unter der Kresol-Petrolätherlösung kristallblank geworden ist, so nimmt das Kresol Wasser auf, wodurch der Kresolgehalt zu hoch gefunden wird.

Zur Bestimmung des Metakresolgehaltes wird das isolierte Kresol-

gemisch nach dem Verfahren von Raschig[1]) sulfuriert, nitriert und so in bekannter Weise der wichtige Metakresolgehalt ermittelt. Bei der Berechnung des letzteren wird praktischer Weise der gewichtsanalytisch oder durch Abmessen ermittelte Kresolgehalt zu grunde gelegt unter Umrechnung auf 100 Teile Kresol. Erfolgt die Bestimmung des Gesamtkresolgehaltes durch Abmessen, so kann natürlich erst nach Entfernung des Petroläthers zur Sulfurierung geschritten werden.

Um den Beweis von der Brauchbarkeit meines Verfahrens zu erbringen, habe ich mir zunächst eine Leinölseife nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches bereitet und in dieser den Gehalt an Fettsäuren ermittelt. Es ergab sich auf Grund von drei Bestimmungen ein Gehalt von 44,30% Fettsäuren.

Das Kresol wurde dargestellt aus reinen Präparaten der Firma Merck, Darmstadt. Das Mischungsverhältnis der einzelnen Kresole wurde so gewählt, wie es den im Handel vorkommenden Kresolen entspricht, die nach Raschig im Mittel aus

40% o-Kresol
35% m-Kresol
25% p-Kresol bestehen.

Die Analyse des Kresolgemisches ergab einen Gehalt von 36,40% m-Kresol. Aus den so analysierten Komponenten bereitete ich nun eine Kresolseifenlösung, indem ich gleiche Teile Kresol und Seife in einem bedeckten Becherglase — ohne Erwärmen, um Ungenauigkeiten, die durch Verdunsten von Kresol und von Wasser entstehen könnten, zu vermeiden — 12 Stunden unter Umrühren stehen ließ. Nach dieser Zeit war vollständige Lösung der Seife eingetreten.

Die dreimalige Analyse der so dargestellten Kresolseifenlösung hatte folgendes Ergebnis:

Gefunden:			Gesucht:		
Gesamtkresol %	Metakresol %	Fettsäuren %	Gesamtkresol %	Metakresol %	Fettsäuren %
50,64	35,50	44,10	—	—	—
50,72	35,70	43,92	50,00	36,40	44,30
50,98	35,40	43,85	—	—	—

Hiernach wird der Gehalt an Kresol zu hoch gefunden. Es ist dies wohl dadurch bedingt, daß nach dem Gang der Analyse das in der Seife enthaltene Glyzerin in den Aetherauszug übergeht und so den Kresolgehalt erhöht. Der Metakresolgehalt differiert um un-

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie. 1900. S. 759.

gefähr 1%. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß das von Raschig ausgearbeitete Verfahren von 10 g Kresol nicht von 2,5 g ausgeht. Außerdem sagt Raschig, daß bei seiner Methode Fehler bis zu 1% vorkommen.

Mit den gebrachten Zahlen hoffe ich den exakten Beweis für die Brauchbarkeit und Genauigkeit meiner Methode erbracht zu haben und damit die Frage der Kresolseifenuntersuchung, die seit dem Auftreten des ersten Kresolpräparates, des Kreolins im Jahre 1887 die Analytiker beschäftigt und in den Fachblättern zu manchen scharfen Ausführungen Veranlassung gegeben hat, in einfacher Weise gelöst zu haben.

Während ich meine Versuche anstellte, wurde mir von einer Firma in Flörsheim (Main) eine Tabelle zugesandt, die eine große Reihe von Desinfektionsmitteln mit Angabe ihrer wesentlichen Bestandteile aufführte. Es fiel mir auf, daß ein so einfaches, technisches Präparat unter nicht weniger als 16 verschiedenen Bezeichnungen in den Handel gebracht wird. Ich vermochte nicht einzusehen, daß für einen derartigen Pleonasmus ein Bedürfnis vorlag, und als ich daher eine sichere Methode zur Untersuchung gefunden hatte, wurde mit der Analyse der mir eingesandten Präparate, sowie einiger anderer, die unter dem einfachen Namen „Kresolseifenlösung“ im Handel vertrieben werden, begonnen.

Die Analysen wurden doppelt ausgeführt. Ihre Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Uebersicht. In diese wurden außer der Bestimmung des Gesamtkresols, des Metakresols, der Fettsäuren das spezifische Gewicht, das nach meinem ersten Bericht auch von Bedeutung ist, aufgenommen. Ferner ist die Refraktion der einzelnen Kresolseifenlösungen angegeben. Mit dieser Bestimmung hatte ich mich bereits im August 1906 beschäftigt. Es kam mir aber Utz mit seiner Veröffentlichung in der Apothekerzeitung vom 5. 9. 06 zuvor, der auf Grund einer Reihe von Versuchen die Refraktion als orientierende Vorprüfung empfahl (s. umstehende Tabelle).

Ich kann seine Angaben im allgemeinen bestätigen, jedoch möchte ich als untere Grenze nicht den Brechungsindex von 1,4910 festsetzen, weil zwei von mir dargestellte Kresolseifenlösungen (Seife nach dem Deutschen Arzneibuch bereitet) einen Brechungsindex von 1,4812 und 1,4771 hatten. Als untere Grenze wäre 1,4600 eher zu empfehlen. Die Bestimmung der Refraktion erfolgte mittels des Butterrefraktometers.

Bei den Kresolseifenlösungen, die einen hohen Brechungsindex besaßen, der außerhalb des Bereichs der Skala lag, bin ich in der

Laufende No.	Name des Präparates	Aussehen	Lösung in Wasser 1 : 10	Lösung in Alkohol 1 : 10	Lösung in Petroläther 1 : 10	Spez. Gew.
1	Antiputrol	schwarzbraun, undurchsichtig	klar löslich	klar löslich	klar löslich	1,0356
2	Bacillol	desgl.	„	etwas trübe löslich	nicht löslich	1,0521
3	Basol	braun, klar, durchsichtig	„	klar löslich	klar löslich	1,0326
4	Bavarol	dunkelkirschrot, klar, durchsichtig	„	„	nicht löslich	1,0490
5	Betalysol	braun, klar, durchsichtig	„	„	klar löslich	1,0370
6	Hardiella	dunkelkirschrot	„	schwach trübe löslich	schwach trübe löslich	1,025
7	Cresapolin	hellbraun, klar, durchsichtig	„	trübe löslich	klar löslich	1,0380
8	Kresol Ludwigshafen	dunkelkirschrot, klar, durchsichtig	„	klar löslich	„	1,028
9	Kresolseifenlösung D.A.B. IV	braun, klar, durchsichtig	„	„	„	1,039
10	Kresolseifenlösung a	braun, klar, durchsichtig	„	„	„	1,0412
11	Lykresol	schmutzig braun, trüber Bodensatz	trübe löslich	etwas trübe löslich	teilw. löslich; nach einiger Zeit teilw. Abscheidung	1,028
12	Lysol	braun, klar, durchsichtig	klar löslich	klar löslich	klar löslich	1,0412
13	Nizolysol	mahagonibraun, klar, durchsichtig	„	„	„	1,0414
14	Phenolin	dunkelbraun, klar	„	„	„	1,0491
15	Sapokarbol 1	mahagonibraun, klar	„	„	„	1,0386
16	Sapokarbol	dunkelkirschrot, klar	trübe löslich	„	„	1,038
17	Saprosol	schwarz, klar, durchsichtig	gräulich, trübe	trübe löslich	trübe löslich	1,052
18	Lysol pur.	schwarzbraun, klar, durchsichtig	klar löslich	klar löslich	klar löslich	1,0863
19	Liquor Cresoli saponat.	schwarzbraun, klar, durchsichtig	trübe löslich	trübe, ohne Bodensatz	nicht löslich	1,0923
20	Liqu. Cresoli sap. Darmstadt	schwarzbraun, klar, durchsichtig	klar löslich	klar löslich	klar löslich	1,0481
21	Krelution	grün, klar, durchsichtig	„	„	trübe löslich mit Bodensatz	1,051
22	Paralysol-Tabletten	—	—	—	—	—

Re-frak-tion	Gesamtgehalt an Kresolen % a	b	m-Kresolgehalt d. angewandten Kresols % a	b	Fettsäuregehalt d. angewandten Seife % a	b	Engros-preis des Präparates pro 100 Kilo	Bemerkungen
1,4965	57,41	57,79	51,71	50,40	51,74	52,38	150 Kron. 10%u.Zoll	
1,4703	53,28	53,18	43,07	41,98	18,00	17,12	M. 55,—	
1,4671	49,52	48,70	39,29	38,15	42,02	41,98	M. 80,—	
1,4840	49,32	48,44	37,85	38,44	44,48	44,68	M. 38,—	Die isoliert. Fettsäuren sind von schwarzbrauner Farbe.
1,4747	48,70	47,90	46,21	46,66	41,22	41,66	M. 75,—	
1,4754	37,71	37,58	37,72	36,32	50,14	50,42	10% M. 36,—	
l,4459	30,44	29,69	32,20	33,05	42,96	42,30	M. 30,—	
1,4593	49,42	50,03	31,36	31,68	29,80	29,30	M. 42,—	
1,4771	47,90	48,60	31,09	30,20	39,56	39,83	M. 47,—	
1,4780	49,00	49,50	31,20	32,00	58,00	58,50	M. 50,—	
1,4502	41,15	40,36	45,14	46,40	31,84	32,54	M. 85,—	
1,5073	51,11	51,36	38,60	38,85	55,36	54,70	M. 115,—	
1,5073	51,80	51,60	41,06	39,56	56,72	56,00	M. 150,—	
1,4851	48,40	48,21	43,80	42,50	45,00	45,36	M. 80,—	
1,4823	47,72	48,39	31,00	31,23	49,48	48,92	20% M. 100,—	
1,4819	49,11	49,55	52,26	53,36	41,42	41,48	20% M. 45,—	
1,4741	40,42	40,56	15,70	14,81	48,70	49,02	M. 45,—	Die isoliert. Fettsäuren sind von schwarzbrauner Farbe.
1,4502	26,58	26,58	44,15	44,30	35,13	35,13	M. 35,—	
1,4407	30,34	31,00	40,15	40,90	17.02	17,12	M. 45,—	
1,4931	52,50	52,10	56,54	56,64	52,60	52,58	M. 90,—	
1,5009	64,90	64,18	42,59	43,40	39,80	40,20	M. 55,—	
—	76,27	75,9	nicht vorhanden	nicht vorhanden	Gesamtfettsäuren 13,03	13,02	1 Röhrchen à 15 Stück M. 0,30	

Weise vorgegangen, daß ich sie zu gleichen Teilen mit einer, einen niedrigeren Brechungsindex besitzenden Kresolseifenlösung mischte. Da der Brechungsindex einer Mischung gleich ist dem arithmetischen Mittel aus den Brechungsindices der beiden Komponenten, so läßt sich der Brechungsindex einer Mischung, die aus gleichen Teilen a und b besteht, leicht berechnen nach der Formel:

$$n D (a+b) = \frac{n D (a) + n D (b)}{2} \quad \text{oder}$$

$$n D (b) = 2 n D (a+b) - n D (a)$$

Schließlich wurden noch die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Präparate in Wasser, Alkohol und Petroläther nach Thoms' Vorschlag[1]) aufgenommen.

Die Art der isolierten Fettsäuren wurde wegen Mangels an Zeit nicht näher festgestellt. Der Fettsäurerückstand hatte mit zwei Ausnahmen eine dunkelgoldgelbe Farbe und besaß den charakteristischen Leinölgeruch.

Aus den Analysenresultaten geht hervor, daß das spezifische Gewicht, sowie die Refraktion bereits wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung einer Kresolseifenlösung geben können und daß diese Bestimmungen daher als Vorproben zu empfehlen sind.

Die Refraktion ist erniedrigt und das spezifische Gewicht erhöht beim Bacillol, Liq. Cresol. sapon. No. 19 und Lysol pur. No. 18. Diese drei Proben haben sämtlich einen zu niedrigen Gehalt an Fettsäuren. Der Kresolgehalt ist beim Bacillol um 3% höher, als eigentlich gefordert wird, während bei den anderen Proben ein Minus von 20 bzw. 24% vorhanden ist.

Die Erhöhung des spezifischen Gewichts ist durch Zusatz von Alkali herbeigeführt. Es hatten nämlich:

Bacillol	2,91%	freies Alkali.
Liquor Cresol. saponat. No. 19	5,76%	
Lysol pur. No. 18	5,85%	

Das freie Alkali wird von den Fabrikanten angeblich nur zur Erhöhung des Desinfektionswertes zugesetzt, während es in Wirklichkeit aber den Zweck hat, Seife zu sparen. Daß man hierin zu weit gehen kann, zeigt das Bacillol. Hier ist der Gehalt an Seife so gering, daß die vorhandenen Kresole nicht einmal ganz in Lösung gehen. Das Bacillol weist einen nicht unbeträchtlichen kristallinischen Bodensatz auf, der allem Anscheine nach aus ungelösten Kresolen besteht. Minderwertiger sind noch die beiden anderen Präparate.

1) Arbeiten aus dem Pharm. Inst. der Univ. Berlin. 1905. II. Bd. S. 387.

Am Anfang dieses Berichtes ist gesagt worden, daß freies Alkali aufweichend auf die abgeschiedene Natronseife einwirkt. Um dies bei den ebengenannten, freies Alkali enthaltenden Kresolseifenlösungen zu verhindern, habe ich bei der Analyse diese Präparate zunächst im Scheidetrichter mit 10 ccm 25proz. Salzsäure und 30 ccm gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt, in eine Porzellanschale quantitativ übergeführt und dann mit 30 ccm 33 $^1/_3$proz. Natronlauge versetzt. Es wird so das freie Alkali in Chlorkalium verwandelt und dadurch unschädlich gemacht.

Ein niedriges spezifisches Gewicht und eine niedrige Refraktion weisen auf die Proben Lykresol, Hardiella, Liquor Cresoli saponatus Ludwigshafen. Beim Lykresol ist der Gehalt an Kresol und Fettsäuren um 9 bezw. 8 % zu niedrig, während bei Hardiella 13 % Kresol, bei Liq. Cresol. sapon. Ludwigshafen 10 % Fettsäuren zu wenig vorhanden sind.

Einen um 10 % zu geringen Kresolgehalt besitzt das Saprosol, das aber nicht zu beanstanden ist, da es sich um ein antiseptisches Mittel für die Großdesinfektion handelt.

Normales spezifisches Gewicht, aber erniedrigte Refraktion zeigt Cresapolin. Hier ist der Kresolgehalt um 20 % zu gering. Die übrigen Kresolseifenlösungen sind nicht zu beanstanden.

Der Gehalt der zu den Kresolseifenlösungen verwendeten Rohkresole an Metakresol ist sehr verschieden. Er schwankt von 31 bis 56 %. Auch hier macht das Saprosol mit nur 15 % eine Ausnahme. Den höchsten Gehalt an m-Kresol besitzt das Präparat 20, Darmstadt, es folgt dann Sapokarbol, Antiputrol mit 52 bezw. 51 %. Lysol, sowie Nizolysol besitzen einen verhältnismäßig niedrigen m-Kresolgehalt von 38 bezw. 40 %. Das Betalysol von derselben Firma hat dagegen 46 %. Es folgt daraus, daß bei der Lysolfabrikation dieser Firma die Rohkresole eine wechselnde Zusammensetzung haben.

Der Fettsäuregehalt der verwendeten Seife bewegt sich zwischen 18 und 58 %. Den höchsten Fettsäuregehalt besitzt Liquor Cresoli saponatus No. 10 mit 58 %. Es folgen Nizolysol, Lysol mit 56 und 55 %, das Darmstädter Präparat, sowie Antiputrol mit je 52 %.

Besonders muß auf den Fettsäuregehalt beim Lysol hingewiesen werden. Mit dem ermittelten Gehalt von nur 56 bezw. 55 % ist endgültig bewiesen, daß die von Thoms[1]) aufgestellte Behauptung, nach der zur Bereitung des Lysols eine Seife von 70 % Fettsäuren verwendet wird, zu Unrecht besteht. Ich kann nur Schmatolla[2]) und

1) Arbeiten aus dem Pharm. Inst. der Univ. Berlin. 1905. II. Bd. S. 387.
2) Pharmazeut. Zeitung. 1903. No. 28.

Aufrecht[1]) beipflichten, wenn sie sagen, daß eine Seife von höchstens 60% Fettsäuren zur Darstellung des Lysols genommen wird.

Hiermit wird auch die Folgerung von Thoms und von anderen[2]) hinfällig, wonach eine der desinfizierenden Kraft des Lysols gleichkommende Kresolseifenlösung nur bei Anwendung einer 70% Fettsäuren enthaltenden Seife hergestellt werden könnte. Ueberhaupt hat, wie das auch von anderer Seite[3]) ausgesprochen ist, die Seife hauptsächlich den Zweck, die Kresole leicht löslich zu machen. Dies wird aber mit einer Seife von geringem Fettsäuregehalt ebenfalls erreicht.

Sodann hat die bakteriologische Untersuchung[4]) von den in der Uebersicht aufgeführten Präparaten Lysol und Sapokarbol gezeigt, daß letzteres dem Lysol gleichwertig ist. Das Sapokarbol ist nach der Analyse hergestellt aus einer Seife mit nur 42% Fettsäuren. Der Metakresolgehalt des verwendeten Rohkresols beträgt 52%.

Das Sapokresol veranlaßt mich, auf den ganz gewaltigen Preisunterschied der einzelnen Kresolseifen hinzuweisen. Der Preis für 100 kg schwankt von 35 bis 150 M. Dieser Unterschied im Preis ist nicht einmal durch die Zusammensetzung der Präparate bedingt, wie ein Blick in die Tabelle zeigt. Es sei nur auf Nizolysol, Lysol und Sapokarbol aufmerksam gemacht. Die Seife, welche zur Darstellung des letzteren dient, enthält nur 14% Fettsäuren weniger. Doch kann dies die Erhöhung des Preises bei den andern Präparaten von 45 auf 115 bezw. 150 M. nicht rechtfertigen.

Man geht wohl nicht zu weit, wenn man behauptet, daß in vielen Fällen für die Kresolseifenlösungen viel zu hohe Preise gezahlt werden. Hieraus, sowie aus den Analysenergebnissen folgt, daß es sich empfiehlt, beim Bezug von Kresolseifenlösung einfach eine Kresolseife zu verlangen, zu deren Herstellung eine Seife mit etwa 50% Fettsäuren und ein Rohkresol mit einem Gehalt von mindestens 50% Metakresol benutzt worden sind. Eine derartige Kresolseifenlösung wird zum Preise von 50 bis 55 M. von den Fabrikanten geliefert werden können.

1) Pharmazeut. Zeitung. 1905. No. 51.
2) Apoth. Zeitung. 1907. No. 8.
3) Nocht, Zeitschr. f. Hyg. Bd. VII. 1889. S. 521.
4) Ausgeführt von Stabsarzt Dr. Morgenroth, Vorstand der bakteriolog. Abteilung der hyg. chem. Untersuchungsstelle VIII. A. K. Coblenz.

(Eingegangen Juli 1907.)

VIII.

Aus der chemischen Untersuchungsstelle des Hauptsanitätsdepots.

Ueber Wertbestimmung von vulkanisiertem Kautschuk.

Von

Stabsapotheker Th. Budde.

In Heft 29 der Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Militärsanitätswesens ist unter No. V über Kautschukbestimmungen in Produkten berichtet worden, die das Kautschukmolekül unverändert enthalten. Ueber die Wertbestimmung vulkanisierten Kautschuks sollte später berichtet werden.

Im Hauptsanitätsdepot sind in den letzten beiden Jahren zahlreiche vulkanisierte Kautschukverbindungen einer chemischen Untersuchung unterzogen worden. Das Ergebnis dieser Arbeiten ist in folgendem zusammengestellt.

Bevor auf das eigentliche Prüfungsverfahren vulkanisierter Kautschukverbindungen eingegangen wird, soll über die Chemie des Kautschuks, soweit sie zum Verständnis der Vulkanisation und der Bestimmung erforderlich ist, sowie über die Vulkanisation selbst das Notwendigste gesagt werden. Auch werden über die Schwierigkeiten, die sich bisher der chemischen Untersuchung entgegenstellten, einige Literaturangaben gemacht werden.

Als die oben erwähnte Arbeit, in der mit Hülfe des Tetrabromkautschuks gearbeitet wird, der Medizinal-Abteilung eingereicht wurde, nahm man noch an, daß im Kautschukmolekül drei doppelte Bindungen vorhanden wären. Gladstone und Hibbert[1]) hatten durch Einwirkung von Chlor auf eine Chloroformkautschuklösung einen Körper erhalten, der 6 Atome Chlor im Molekül enthielt. Hieraus wurde dann gefolgert, daß drei doppelte Bindungen im Molekül vorhanden sein müßten. Damit nicht in Einklang zu bringen war die Herstellung eines Tetrabromkautschuks derselben Autoren und durch

1) Journ. chem. soc. 1888. 53. 682.

Weber[1]) und die Leichtigkeit, mit der in dem erwähnten Verfahren das Kautschukmolekül quantitativ in den Tetrabromkautschuk übergeführt wurde. Durch die neuesten Arbeiten von Harries[2]) über Einwirkung von Ozon auf Kautschuk ist aber jetzt erwiesen, daß in dem Molekül des Kautschuks nur zwei doppelte Bindungen vorhanden sind. Harries[3]) hat das Kautschukmolekül in Lävulinaldehyd übergeführt und hat daraus gefolgert, daß der Kautschukkohlenwasserstoff einen Kohlenstoffring enthält und keine aliphatische Verbindung darstellt. Die chemische Konstitutionsformel ist nach Harries ein 1,5 Cyclooctadien. Die chemische Eigenschaft der doppelt gebundenen Kohlenstoffgruppen (—C = C—), unter Auflösung der doppelten Bindungen andere Atome zu addieren, ist nicht nur in der Bestimmung des Kautschuks mittelst des Tetrabromkautschuks ausgenutzt worden, sondern diese Eigenschaft erklärt auch die Vulkanisation und das Verderben der vulkanisierten Verbindungen. Bei der Bromeinwirkung geben die doppelt gebundenen Kohlenstoffe die Gruppe (—C—C— mit je einem Br an jedem C), bei der Vulkanisation wird aus ihnen die Gruppe (—C—C— mit S an beiden C) und bei der Sauerstoffeinwirkung (—C—C— mit O an beiden C) bzw. das von Harries benutzte Ozonid (—C—C— mit je einem O an jedem C, die beiden O über ein drittes O verbunden). Es geht hieraus hervor, daß zwei Brom einem Schwefelatom gleichwertig sind, aber auch, daß überall dort, wo schon durch die Vulkanisation oder Oxydation ein Schwefel- oder Sauerstoffatom eingeführt ist, kein Halogen sich mehr addieren kann.

Die Vulkanisation.

Vulkanisierter Kautschuk ist ein Kautschuk, der Schwefel an einem Teil seiner doppelten Bindungen unter Auflösung der doppelten Bindungen addiert enthält. Durch die Addition von Schwefel erhält erst der Kautschuk die für uns so wertvollen Eigenschaften der Elastizität und der Undurchlässigkeit.

Es sind zwei Verfahren in Gebrauch, dem Kautschukmolekül Schwefel zuzuführen: 1. Die Heißvulkanisation. Bei ihr läßt man hohe Temperaturen auf Gemische von Kautschuk und Schwefel, häufig unter Anwendung von Schwefelüberträgern, einwirken und 2. die Kalt-

1) Ber. d. Dtsch. chem. Gesellsch. 1900. S. 779.
2) Ebenda. 37. 839.
3) Ebenda. 37.

vulkanisation. Bei ihr werden die geformten Kautschuke und Kautschukmischungen in eine Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff gebracht. Beim Eintauchen in die Lösung quillt der Kautschuk nur auf, die eigentliche Vulkanisation geschieht hierbei erst während des Trocknens[1]).

Carl O. Weber[2]) hat in einer Arbeit über die Vulkanisation nachgewiesen, daß sich Schwefel zum Kautschuk addiert, er beweist es dadurch, daß sich Schwefelwasserstoff bei der Vulkanisation nicht bildet, was bei einer Substitution der Fall sein müßte. Auf diese Arbeit wird weiter unten noch näher eingegangen werden. Die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Kautschuk wurde an einigen dem Kautschukmolekül ähnlichen Körpern wie Aethylen und Amylen von Guthrie[3]) studiert. Es geht aus der Arbeit hervor, daß sich auch bei der Kaltvulkanisation der Schwefel zugleich mit dem Chlor addiert.

In neuester Zeit hat Ditmar[4]) unter Zugrundelegung der Harriesschen und der Weberschen Arbeiten auch die Konstitutionsformel des vulkanisierten Kautschuks aufgestellt.

Die bisherigen Schwierigkeiten bei der Bestimmung vulkanisierten Kautschuks.

Von der Analyse vulkanisierter Kautschukverbindungen sagt E. Herbst in seinem Jahrbuch der Kautschukindustrie 1906, daß es in den meisten Fällen zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie gehört, die Zusammensetzung einer vulkanisierten Mischung in ihrer Gesamtheit festzustellen (S. 283). Und an einer anderen Stelle (S. 297) sagt er, daß es noch keinem Urheber eines neuen Verfahrens erspart geblieben ist, alsbald von seinen Fachgenossen auf die Mängel und Unzulänglichkeiten seiner Methode in gewissen Spezialfällen aufmerksam gemacht worden zu sein. Es ist auch leicht einzusehen, daß es ein Verfahren schwer geben wird, das alle Mischungen nach demselben Gange zu analysieren gestattet, wenn man bedenkt, welche verschiedenen Stoffe zur Verlängerung des Kautschuks in der Industrie gebraucht werden, besonders seitdem das Naturprodukt so gewaltig im Preise gestiegen ist.

Es sind bisher besonders drei Verfahren in Gebrauch gewesen, vulkanisierte Kautschukverbindungen zu analysieren. Die Grundlagen zu dem einen Verfahren hat Dr. Rob. Henriques gegeben. Es be-

1) Frank u. Marckwald, Gummizeitung. 1904.
2) Gummizeitung 1902.
3) Annalen d. Chemie u. Pharmacie. 131. S. 270.
4) Gummizeitung 1906. 41.

ruht darauf, möglichst alle Zusätze durch Behandlung mit Chemikalien dem Produkt zu entziehen oder auf irgend eine Weise zu ermitteln. Das, was übrig bleibt, wird als Kautschuk angenommen, oder es wird mit siedendem Petroleum oder auch mit Nitrobenzol der vulkanisierte Kautschuk unter Zersetzung in Lösung gebracht. Eine ganze Reihe von Abänderungsvorschlägen hierzu sind in der Literatur zu finden. Direkt bestimmt wird die Kautschuksubstanz in dem Verfahren von Weber durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd (NO_2) auf Kautschuk und in dem Verfahren von Harries, das auf der Ueberführung des Kautschuks in das Harriessche Nitrosit beruht. Daß das indirekte Verfahren von Henriques umständlich ist, und wie alle indirekten Methoden in vielen Fällen Ergebnisse liefert, die sehr unsicher sind, liegt auf der Hand.

Das Webersche Nitroprodukt ist von Harries[1]) und zugleich von Alexander[2]) näher untersucht. Es ist von Beiden nachgewiesen worden, daß der Webersche Dinitro-Kautschuk von verschiedener Zusammensetzung ist und dem Harriesschen Nitrosit sehr nahe kommt. Die Harriessche Methode ist noch nicht soweit ausgebaut, daß sie für Zwecke der Militärverwaltung empfohlen werden kann. Sie ist auch für häufige Untersuchungen als sehr umständlich zu bezeichnen.

Ist es doch eine alte Tatsache, daß Untersuchungen nur dann regelmäßig vorgenommen werden, wenn der Gang leicht zu handhaben ist, und wenn Ergebnisse erzielt werden, zu denen der Untersuchende Vertrauen hat. Das kann aber von den bisher bekannten Verfahren noch nicht behauptet werden.

Es lag deshalb für das Hauptsanitätsdepot hinreichend Grund vor, nach einer praktischen und genauen Methode zu suchen.

Die guten Ergebnisse mit dem Tetrabromkautschuk bei der Untersuchung von Rohkautschukproben gaben Veranlassung, das Verfahren auch auf vulkanisierte Kautschuke auszudehnen.

Es sind von zwei Seiten, Esch[3]) und Dittmar[4]), Einwände gegen das Bromadditionsverfahren erhoben worden, auf die hier kurz eingegangen werden soll. Wenn die Einwände für die Bestimmung im Rohkautschuk stichhaltig wären, würden sie für vulkanisierte Produkte erst recht angebracht sein. Esch hat behauptet, daß bei der Bromierung das Brom auch auf die Harze des Kautschuks, unter

1) Ber. d. Deutschen Chem. Gesellschaft. 38. No. I.
2) Gummizeitung. 1905. No. 19.
3) Chemikerzeitung. 1906. No. 19.
4) Gummizeitung. 1906.

denen häufig Zimmtsäureverbindungen vorkämen, einwirke, und daß dadurch die Ergebnisse falsch würden.

Daß Brom auf Zimmtsäureverbindungen einwirkt, ist eigentlich selbstverständlich. Es ist ja eine Eigenschaft aller doppelt gebundenen Kohlenstoffe Halogene zu addieren, also muß das auch die Zimmtsäure tun.

Daß Brom nicht darauf einwirkt, ist auch nirgends in der Arbeit[1]) behauptet, es ist nur durch Versuche bewiesen worden, daß der Acetonextrakt, in dem sich die Zimmtsäureverbindungen befinden müßten, bei dem Verfahren keine unlösliche Verbindung gibt. Es wurde im Hauptsanitätsdepot aber noch besonders nachgewiesen, daß der Eschsche Einwand, die Zimmtsäure betreffend, ungerechtfertigt war. Perubalsam, der nach E. Schmidt[2]) etwa 60% Zimmtsäure-Benzyläther, 8 bis 10% freie Zimmtsäure und 30% Harz enthält, das sind wohl alle Zimmtsäureverbindungen, die im Kautschuk vorkommen können, Perubalsam wurde also wie eine Kautschuklösung mit der Brommischung behandelt. Auf Zusatz von Alkohol wurde die Mischung vollständig blank, ein Beweis, daß die Brom-Zimmtsäureverbindungen die Reaktion nicht mit Kautschuk teilen, das heißt, sie sind in einem Gemisch von zwei Teilen Tetrachlorkohlenstoff und einem Teil Alkohol löslich. Auf die weiteren theoretischen Einwände näher einzugehen, erübrigt sich. In nächster Zeit wird von dritter Seite in einer besonderen Arbeit dargetan werden, daß die verschiedensten sauerstoffhaltigen Anteile des Kautschuks sich nach der Bromierung in einem Gemisch von zwei Teilen Tetrachlorkohlenstoff und einem Teil Alkohol lösen. Außerdem wird in der folgenden Arbeit eine maßanalytische Brombestimmung im Tetrabromkautschuk vorgeschlagen, die bei jeder Kautschukbestimmung ausgeführt, fremde mit dem Tetrabromkautschuk etwa mitgerissene Körper sicher erkennen läßt. Daß bromhaltige Fremdkörper mitgerissen werden, müßte erst einwandfrei bewiesen werden.

In der Sanitätsausrüstung des Heeres befinden sich große Bestände an Irrigatorschläuchen, Drains und elastischen Schläuchen. Da diese Bestände bereits im Frieden vorrätig gehalten werden müssen, und die Haltbarkeit der Gummigegenstände eine sehr schwankende und beschränkte ist, würde es eine große Geldersparnis bedeuten, wenn es gelänge, schon bei der Abnahme feststellen zu können, ob sich die untersuchten Sachen lange halten werden oder nicht. Es sind

1) Heft 29 der Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens.

2) Organische Chemie.

außer den oben genannten kautschukhaltigen Gegenständen noch andere in den Beständen, wie elastische Binden, Luftkissen, Eisbeutel, Katheter, Durit-, auch Hartgummipräparate. Die Untersuchung dieser mit Hilfe des Bromverfahrens hat jedoch noch zu keinem derartigen Ergebnis geführt, daß darüber berichtet werden kann. Das weiter unten beschriebene Verfahren kann daher vorläufig nur für die zuerst aufgeführten Gegenstände als einfach und sicher empfohlen werden. An diese wird von der Militärverwaltung die Anforderung gestellt, daß sie keine Schwermetalle enthalten, und daß sie aus Patentgummi hergestellt sind. Mit Patentgummi werden Kautschukpräparate bezeichnet, die mit Schwefelchlorür auf kaltem Wege vulkanisiert sind. Die Anforderung, daß sie keine Schwermetalle enthalten, wird deshalb gestellt, weil sich diese mit gewissen Chemikalien herauslösen. Ursprünglich wird auch wohl zur Herstellung dieser Gegenstände in den meisten Fällen Reingummi verwandt worden sein. Seitdem aber der Verbrauch an Kautschuk so enorm gestiegen ist, sind auch die Gummipräparate immer schlechter geworden. Hat doch sogar die Herstellung der Surrogate, Kunstgummi oder Faktis, sich zu einer besonderen Industrie entwickelt.

Die Wertbestimmung eines Kautschukproduktes muß sich deshalb in erster Linie auf die Ermittlung des Reinkautschuks erstrecken. Es ist klar, daß dem kautschukreicheren Präparat unter allen Umständen der Vorzug vor dem kautschukärmeren gegeben werden muß. Ein Kunstgummi, der die wertvollen Eigenschaften des Kautschuks besitzt, ist noch nicht erfunden.

An elastischen Binden, die jetzt 5 Jahre in Gebrauch sind, wurde die Beobachtung gemacht, daß ein Teil von ihnen früher unbrauchbar wurde, als der andere. Beide waren aber zu gleicher Zeit von der gleichen Firma bezogen, beide waren, wie die Untersuchung ergab, aus gleichwertigem Rohkautschuk hergestellt. Hier konnte nur ein Fabrikationsfehler vorliegen, der bei der Vulkanisation gemacht war. In zweiter Linie mußte man deshalb darauf bedacht sein, den Vulkanisationsgrad zu bestimmen. Das hat aber leider bisher noch zu keinem für alle Waren einwandfreien Ergebnis geführt. Jedoch ist es gelungen, Anhaltspunkte bei der Bestimmung von Kautschukwaren zu gewinnen, die gestatten, Schlüsse auf ihren Vulkanisationsgrad und damit auf ihre Haltbarkeit zu ziehen.

Bestimmung des Reinkautschuks.

Zur Bestimmung des Reinkautschuks in kalt vulkanisierten Kautschukwaren, die keine Schwermetalle enthalten, hat sich das folgende,

im Hauptsanitätsdepot ausgearbeitete Verfahren als zuverlässig bewährt. Es zerfällt in zwei Teile.

1. Man läßt Brom mit einem Ueberträger auf den gequollenen Kautschuk einwirken und erhält dadurch einen Körper, in dem sämtliche noch freien doppelten Kohlenstoffbindungen durch Brom aufgehoben sind.

2. In dem so erhaltenen Bromschwefelkautschuk wird der Bromgehalt maßanalytisch bestimmt und aus ihm der Kautschukgehalt berechnet.

Die Frage der Existenz einer Verbindung $C_{10} H_{16} S_2$ kann hier außer Betracht bleiben, da es für das Endergebnis bei der Berechnung sich gleich bleibt, ob das vulkanisierte Produkt eine Mischung von Reinkautschuk mit $C_{10} H_{16} S_2$ ist, oder ob es eine Verbindung $(C_{10} H_{16})_n S_2$ darstellt. Im ersten Falle würde nur der Reinkautschuk bestimmt werden, im zweiten würde aber dieselbe Menge Brom gebunden werden, da in dem gleichen Gewicht dieselbe Anzahl von doppelten Bindungen noch vorhanden sein müßten. Auch ist es für die Bestimmung gleichgültig, wieviel Gruppen $C_{10} H_{16}$ sich zu einem Molekül vereinigt haben, da an der Polymerisation die doppelten Bindungen nicht teilnehmen. 320 g Brom zeigen immer 136 g Reinkautschuk an.

Zur Feststellung der Fähigkeit Brom zu addieren, wird der Kautschuk möglichst fein zerschnitten. 0,1—0,15 g bei gehaltreichen Proben, bei ärmeren entsprechend mehr, werden mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff übergossen und 24 Stunden zur Quellung bei Seite gestellt. Zum gequollenen Kautschuk werden darauf 50 ccm der in der ersten Arbeit über Rohkautschukbestimmungen schon angeführten Bromierungsflüssigkeit (auf 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff 6 ccm Brom und 1 g Jod) gegeben und 6 Stunden unter bisweiligem Bewegen einwirken gelassen. Der vorher auf der Flüssigkeit schwimmende Kautschuk nimmt Brom auf, wird dadurch schwerer und setzt sich zu Boden. Nach der angegebenen Zeit wird das halbe Volumen absoluten Alkohols hinzugegeben und kurze Zeit stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit wird durch ein bei 50—60° getrocknetes und gewogenes Filter abfiltriert mit der Vorsicht, daß Teile des Bromschwefelkautschuks nicht aufs Filter gelangen. Das Zurückbleibende wird mit einem Gemisch von 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff und einem Teil Alkohol mit Hülfe eines Glasstabes ausgedrückt und die Flüssigkeit durch dasselbe Filter gegeben. Bei kautschukarmen Mischungen kann der Rückstand ohne weitere Behandlung getrocknet und zur Wägung gebracht werden. Bei gehaltreichen Verbindungen gelingt es jedoch auf diese Weise noch nicht,

aus dem Innern des Bromschwefelkautschuks die letzten Reste des überschüssig zugesetzten Broms völlig zu entfernen. Dazu ist noch eine weitere Behandlung erforderlich. Es wird der ganze im Rundkolben befindliche Niederschlag mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen und nach 24 stündigem Stehen mit 50 ccm Petroläther vermischt. Im Schwefelkohlenstoff quillt der Bromschwefelkautschuk auf wie vulkanisierter Kautschuk; man kann dabei beobachten, wie aus dem Innern das überflüssige Brom heraustritt. Der Petroläther hat die Eigenschaft, den im Schwefelkohlenstoff gequollenen und zum Teil gelösten Bromschwefelkautschuk wie Alkohol in eine beständige und unlösliche Form überzuführen und leicht zu durchdringen. Der vorher gallertige Teil wird nach kurzer Zeit hart und ein herausgenommenes Stückchen zeigt sich im Innern mit schwammförmigen Gängen durchsetzt. Das überschüssig zugesetzte Brom wird durch diese Behandlung sicher entfernt, während der Alkohol allein die äußere Schicht des Bromschwefelkautschuks vollständig undurchlässig macht und den letzten Brommengen den Austritt verwehrt.

Die Schwefelkohlenstoff-Benzinlösung wird durch dasselbe Filter gegeben und mit Alkohol nachgespült. Mit Alkohol lassen sich die kleinen Teilchen von Tetrabromkautschuk leichter vom Kolbenhals aufs Filter oder zurück bringen, als mit Benzin. Das Filter wird mit den geringen Teilchen, die aus dem Kolben mit übergerissen sind und die aus Tetrabromkautschuk bestehen, bei 50—60° getrocknet und zur Wägung gebracht. Durch Multiplikation mit 0,298 (456 : 136 = 1 : x) erhält man aus dem Filterinhalt den Reinkautschuk. In dem im Kolben zurückbleibenden Teil wird der Bromgehalt maßanalytisch bestimmt und durch Multiplikation des Bromgehalts mit 0,425 (320 : 136 = 1 : x) auch aus ihm der Reinkautschuk berechnet. Beide Zahlen zusammen geben den Reinkautschuk in der untersuchten Probe an.

Nach Einwirkung des Broms auf Zusatz von Alkohol besteht der Niederschlag aus gelblichem, zusammenhängendem Bromschwefelkautschuk, wenn der Kautschuk vollständig ausvulkanisiert und wenn er zu hoch vulkanisiert gewesen ist. Dagegen enthält er mehr oder weniger weißen, pulverförmigen Tetrabromkautschuk, wenn er niedrig vulkanisiert gewesen ist. Je mehr der Niederschlag von letzterem enthält, um so wertvoller ist der Gummi für die Zwecke der Militärverwaltung als Dauerware, wie an Versuchen, die noch näher beschrieben werden, festgestellt worden ist. Ein zu niedriges Vulkanisieren wird sich für die Fabrikation schon von selbst verbieten, weil eine derartige Ware schon äußerlich als nicht elastisch genug zu erkennen ist.

Die maßanalytische Brombestimmung.

Zur Brombestimmung wird der Rückstand im Kolben mit 25 ccm $^1/_5$ Normalsilbernitratlösung übergossen, mit einem Trichter bedeckt und vorsichtig 10 ccm rauchender, halogenfreier Salpetersäure hinzugegeben. Nachdem die erste, etwas lebhafte Entwickelung von Stickstofftetroxyd vorbei ist, wird auf einem Asbestdrahtnetze mit kleiner Flamme erhitzt und die Flüssigkeit in leichtem Sieden gehalten. Wasser- und Salpetersäuredämpfe entweichen durch den Trichter, und der Bromschwefelkautschuk wird durch die immer stärker werdende Salpetersäure zu einer farblosen Lösung oxydiert. Das Brom hat sich mit dem überschüssig vorhandenen Silbernitrat in Bromsilber umgewandelt und als schweres, gelbliches Pulver auf dem Boden angesammelt. Wenn alle Stückchen des Bromschwefelkautschuks verschwunden sind, wird das Erwärmen unterbrochen, das Zurückbleibende (etwa 5 ccm) mit destilliertem Wasser verdünnt und mit 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung versetzt und nach Volhardt der Ueberschuß von Silbernitrat mit $^1/_5$ Normal-Rhodanammoniumlösung zurücktitriert. Aus dem verbrauchten Silbernitrat wird die aufgenommene Brommenge und aus der Brommenge der Reinkautschuk berechnet. 320,0 g Brom zeigen 136 g Reinkautschuk an. Daß die Brombestimmung nach diesem Verfahren einwandfreie Resultate gibt, wurde am Tetrabromkautschuk nachgewiesen.

Es wurden gewichtsanalytisch nach der Cariusschen Methode im Schießofen in einer Paramischung gefunden: a) 80,15 % Reinkautschuk und in einem Kixiakautschuk b) 81,55 %.

Maßanalytisch nach dem angegebenen Verfahren wurden in beiden erhalten: a) 79,73 %, b) 81,43 %.

Es sei hier erwähnt, daß man bei einer Nachprüfung diese vergleichende Bestimmung nur am Tetrabromkautschuk vornehmen kann. Der aus kaltvulkanisiertem Kautschuk gewonnene Bromschwefelkautschuk muß maßanalytisch und gewichtsanalytisch verschiedene Resultate geben, weil gewichtsanalytisch das Chlor der Vulkanisation als solches, maßanalytisch dagegen als äquivalente Menge Brom erhalten wird.

Die Fehlerquellen des Verfahrens.

Nach den heutigen Ansichten über die Kaltvulkanisation addiert sich ein Molekül S_2Cl_2 zu zwei doppelten Bindungen. Guthrie[1]) hat Schwefelchlorür auf Amylen einwirken lassen und hat Anlagerungs-

1) Annalen d. Chemie und Pharmacie. No. 131. S. 270.

produkte erhalten, die auf 2 Moleküle 1 Molekül Schwefelchlorür enthalten. Ferner hat Weber[1]) angegeben, daß zu einem Molekül Kautschuk (= 2 Isopren) ein Molekül Schwefelchlorür sich addiert.

Der kalt vulkanisierte Kautschuk muß deshalb Chlor enthalten, und dieses Chlor wird zu Fehlern Veranlassung geben müssen.

Es war daher von Wert, die Größe dieses Fehlers festzustellen. Weber[2]) behauptet, daß die niedrigste Stufe der Vulkanisation, bei welcher kein freier Kautschuk in der Verbindung enthalten ist, die Größe $(C_{10}H_{16})_{10}S_2Cl_2$ darstellt. Ein derartiger Körper enthält 4,75 % Chlor. Er muß 36 Atome Brom aufnehmen, da von 20 doppelten Bindungen zwei durch die Einwirkung von Schwefelchlorür aufgehoben sind. Zu diesen 36 Atomen Brom (= 18 doppelten Bindungen) kommen dann noch die zwei Atome Brom, welche den beiden Chloratomen gleichwertig sind. Bei der maßanalytischen Bestimmung werden mithin 1495 g $[(C_{10}H_{16})_{10}S_2Cl_2]$ des kalt vulkanisierten Kautschuks bei der Bromeinwirkung 3040 g (= 38 Atomen) Brom addieren, oder was dasselbe ist, 100 g geben bei der Bestimmung 203,3 g Brom. Das wäre ein Reinkautschukgehalt von 86,40 % (Brom × 0,425), während er theoretisch 90,9 % beträgt (1495 : 1360 = 100 : x). Man würde also bei ausvulkanisierten Präparaten 4,75 % Reinkautschuk zu wenig finden, wenn die Weberschen Angaben richtig sind. Wie oben und weiter unten noch nachgewiesen wird, sind die Waren als Dauerware die besten, die noch Teile unvulkanisierten Kautschuks enthalten. Bei diesen muß der Fehler also noch geringer als 4,75 % sein. Die Angaben Webers, daß die niedrigste Stufe der Vulkanisation auf 10 Moleküle ein Molekül Schwefelchlorür, d. h., daß sie mindestens 4,75 % Chlor enthält, wurden einer Nachprüfung unterzogen. Es wurden Kautschukstreifen in einem Gemisch von Schwefelchlorür mit Schwefelkohlenstoff verschiedene Zeit lang vulkanisiert und in der Probe, die bei der Bromeinwirkung nur noch minimale Mengen weißen Tetrabromkautschuk gegeben hatte, die also gerade ausvulkanisiert war, der Halogengehalt bestimmt. Diese Halogenbestimmung wurde im einerseits offenen Bajonettrohr (60 cm lang) durch Glühen mit halogenfreiem Calciumoxyd vorgenommen, außerdem wurde auch maßanalytisch, wie vorher beschrieben, das Chlor bestimmt. Nur wurde nicht mit $^1/_5$, sondern mit $^1/_{10}$ Normallösungen gearbeitet. Das Erhitzen nach Carius im Schießofen ist hier aus zwei Gründen nicht zu empfehlen. Es wird

1) Berichte der Chem. Gesellsch. 1901.

2) Gummizeitung. 1902. No. 41.

die Kieselsäure, die immer im Kautschuk vorkommt, die auch häufig vom Talkum der Vulkanisation herrührt, mit in das Bromsilber gehen, das Ergebnis wird zu hoch ausfallen. Außerdem kann man nach Carius auch nur sehr wenig Substanz in Arbeit nehmen, ein Analysenfehler wird daher durch Multiplikation sehr groß werden. Die Bestimmungen nach Carius fielen auch tatsächlich höher aus, als nach den beiden anderen Verfahren.

Zu den Vulkanisationsversuchen wurde eine Platte verwandt, die dem Hauptsanitätsdepot bereitwilligst von der größten Gummifabrik, Harburg-Wien, zur Verfügung gestellt war. Die Platte bestand aus Parakautschuk und war mit 10% Schwefel gemischt, sie war ursprünglich zur Bestimmung des Vulkanisationsschwefels in heiß vulkanisiertem Kautschuk bestimmt, mußte aber auch zu diesem Zwecke brauchbar sein. Die Reinkautschukmenge unvulkanisiert betrug im Mittel 79,94%. Nach der Vulkanisation wurden nach dem beschriebenen Verfahren 78,72% Reinkautschuk gefunden. Der Chlorgehalt betrug maßanalytisch bestimmt 0,93%, gewichtsanalytisch im offenen Rohr 1,12%.

Einem Chlorgehalt von 0,93% entspricht aber ein Schwefelgehalt von 0,83%.

In dem vorliegenden Falle hatte demnach ein gerade ausvulkanisierter Kautschuk nur einen Vulkanisationskoeffizienten (gebundener Schwefel in 100 g Reinkautschuk) von 1,03. Ein ähnliches Ergebnis hat Henriques schon beschrieben, er hat angegeben, daß er einen vollständig ausvulkanisierten Kautschuk gehabt hat, der nur 0,5% gebundenen Schwefel enthielt.

Für das Bromverfahren kann jedenfalls aus diesem Versuch der Schluß gezogen werden, daß die Fehlerquelle, die durch die Kaltvulkanisation entsteht, bei Dauerwaren sehr gering ist und daher ganz vernachlässigt werden kann.

Eine weitere Fehlerquelle ist in den Kunstgummis, den Factis, zu suchen.

Es gibt im Handel weißen und braunen Kunstgummi. Der Kautschuk Nobel[1]), der Gemische der Nitroverbindungen von Kohlenwasserstoffen (Cumol, Naphthatin, Toluol) mit Nitrozellulose darstellt, hat der gefährlichen Darstellung wegen noch nicht in die Industrie Eingang gefunden.

Brauner Kunstgummi, der für die zur Kaltvulkanisation gebrauchten Platten wohl nur in Betracht kommt, weil es sich um dunkle Präparate handelt, wird durch Einwirkung von Schwefel auf fette Oele erhalten.

1) Bullet. d. Scienc. Pharmac. Oktober 1906.

Es sind aber in ihm noch ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden, so daß bei der Einwirkung von Brom sich auch Brom addieren wird. Wie Versuche im Hauptsanitätsdepot ergeben haben, geht brauner Kunstgummi, nach Einwirkung der Bromierungsflüssigkeit auf Zusatz des halben Volumens Alkohols, jedoch glatt in Lösung. Brauner Kunstgummi allein würde mithin zu Fehlerquellen keine Veranlassung geben. Aber es wird sich bei der Vulkanisation mit Schwefelchlorür auch dieses addieren. Weitere Versuche haben auch hier ergeben, daß brauner Kunstgummi, der in eine Schwefelchlorür-Schwefelkohlenstofflösung gebracht war, getrocknet, sich nach Einwirkung von Brom in einem Gemisch von zwei Teilen Tetrachlorkohlenstoff und einem Teil Alkohol löst. Der Kunstgummi, kurz Factis genannt, gibt daher keine Veranlassung zu Fehlern. Das muß als ein großer Vorteil des Verfahrens bezeichnet werden. Bei dem Verfahren von Henriques muß er erst durch langwieriges Kochen mit Lauge entfernt werden. Andere zum Verdünnen von Kautschuk gebräuchliche Stoffe wie Harze, Mineralfette, fette Oele addieren entweder kein Halogen oder sie gehen bei dem beschriebenen Verfahren in Lösung.

Wir haben deshalb in der Bestimmung der Bromaufnahmefähigkeit einen ausgezeichneten Maßstab zur Beurteilung unserer Gummiwaren aus Patentgummi. Je mehr Brom sie aufnehmen, um so mehr Kautschuk enthalten sie, um so wertvoller ist die Ware.

Versuche über die Haltbarkeit verschieden vulkanisierter Produkte.

Um über den Einfluß der Dauer der Kaltvulkanisation auf die Haltbarkeit der Gummiwaren ein Urteil gewinnen zu können, hatte eine Gummifabrik im Jahre 1904 auf Veranlassung des Hauptsanitätsdepots gleich lange Stücke eines Gummischlauches verschieden lange ihrer Vulkanisationsflüssigkeit ausgesetzt, die Zusammensetzung der letzteren hatte sie nicht angeben wollen. Das Hauptsanitätsdepot hatte die Fabrik ersucht, gleiche Stücke eines Schlauches $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$, 1 und $1^1/_2$ Minuten in die Lösung zu bringen und gebeten, anzugeben, welcher Schlauch nach ihrer Ansicht am vorteilhaftesten vulkanisiert sei. Nach Angabe der Fabrik sollte der Schlauch, der $^1/_2$ Minute in der Flüssigkeit gewesen war, die beste Vulkanisation besitzen. Die Versuchsreihe wurde mit einem zweiten Gummischlauch von anderem Kautschukgehalt wiederholt. Die 10 Schläuche zeigten nun im Jahre 1904 bei der Abnahme keine merklichen Verschiedenheiten, wenigstens nicht derart, daß nicht besonders vorgebildete Abnehmer nach dem äußeren

Aussehen den einen oder den anderen Schlauch hätten beanstanden müssen. (Die eine Platte enthielt 44,02 %, die andere 44,94 % Reinkautschuk.) Alle 10 Schläuche wurden in gleicher Weise aufbewahrt, anfangs in einem mit Zinkblech ausgeschlagenen Schrank, später ungünstiger im Arbeitstische des Laboratoriums, aber immer gleichartig. Nach nicht zu langer Zeit begannen die Schläuche, welche die längste Zeit vulkanisiert waren, Risse zu zeigen, sie verloren ihre Elastizität. Nach zwei Jahren waren von allen Proben beider Platten nur noch die unverändert brauchbar, welche $^1/_4$ Minute lang vulkanisiert waren, alle andern waren unbrauchbar geworden. Es ist das ein Beweis, daß für die Zwecke der Militärverwaltung, das heißt für Waren, die erst nach längerer Lagerung gebraucht werden, die niedrig vulkanisierten die besten sind. Es hat sich aber auch aus den Versuchen ergeben, daß wenigstens diese eine Fabrik für Dauerwaren zu hoch vulkanisiert. Ferner hat sich bei einer ganzen Reihe von Untersuchungen gezeigt, daß besonders die minderwertigen Waren es sind, bei denen zu hohe Vulkanisation angewendet wird und zwar aus dem Grunde, weil bei ihnen durch eine höhere Vulkanisation größere Elastizität erzielt und damit ein höherer Kautschukgehalt vorgetäuscht wird.

Bei der Einwirkung der Bromierungsflüssigkeit auf die vorstehend erwähnten Schläuche hatte es sich gezeigt, daß bei den niedrigst vulkanisierten der Bromschwefelkautschuk größere Mengen weißen Tetrabromkautschuk enthielt. Dagegen hatten alle Schläuche, die über $^1/_2$ Minute vulkanisiert waren, nur gelben Bromschwefelkautschuk gegeben.

Eine weitere Prüfung wurde mit zwei Irrigatorschläuchen, die aus einem anderen Korpsbereich stammten, vorgenommen. Im Traindepot dieses Armeekorps bestand schon seit Jahren die Gewohnheit, allen Gummiwaren das Beschaffungsjahr aufzustempeln. Sie wurden aber nicht nach dem Beschaffungsjahr aufgefrischt, sondern nach beginnendem Schlechtwerden. So kam es dort häufig vor, daß später angeschaffte Bestände eher erneuert werden mußten, als die aus früheren Jahren. Auf Ersuchen des Hauptsanitätsdepots wurden zwei Irrigatorschläuche, von denen einer 1891 und der andere 1906 beschafft war, zur Untersuchung zur Verfügung gestellt. Die chemische Prüfung hatte folgendes Ergebnis. Der 1891 angekaufte Schlauch hatte, nachdem er 15 Jahre in den Beständen gelagert hatte, noch 75,86 % Reinkautschuk; er gab nach Einwirkung der Bromierungsflüssigkeit viel weißen Tetrabromkautschuk, war noch vorzüglich erhalten und zeigte auch gute Elastizität. Der 1906 beschaffte Irri-

Uebersicht über die Kautschukbestimmungen in vulkanisierten Kautschukwaren.

Laufende No.	Bezeichnung des Gegenstandes	Rein-kaut-schuk in %	Preise für ein Stück M	Preise für 1 kg M	Preise für 1 kg Rein-kautschuk M	Der Vulkani-sations-grad war	Urteil über Haltbarkeit
1	Elastischer Schlauch, 1904 bezogen.	51,2	1,65	22	43	niedrig	haltbar
2	Elastischer Schlauch, 1904 bezogen.	51,4	1,65	22	43	"	"
3	Elastischer Schlauch, 1906 bezogen.	62,15	1,65	22	35	"	"
4	Elastischer Schlauch, 1906 bezogen.	45,34	1,65	22	48,50	"	"
5	Elastischer Schlauch, 1906 bezogen.	64,24	1,65	22	34	"	"
6	Elastischer Schlauch, 1902 bezogen, gut erhalten.	45,04	1,65	22	48,50	"	"
7	Gummistopfen, zu einem Geschoß gehörig.	72,22	—	—	—	"	"
8	Irrigatorschlauch 1 m, im Jahre 1891 angekauft.	75,86	0,75	16,60	22	"	"
9	Irrigatorschlauch 1 m, im Jahre 1906 angekauft.	42,50	0,85	17	40	hoch	wenig haltbar
10	Irrigatorschlauch 1 m, 1906 geliefert.	51,17	0,80	20	37	gerade ausvulkanisiert	nur beschränkt haltbar
11	Irrigatorschlauch 1,5 m, 1906 geliefert.	60,35	1,20	20	31,30	"	"
12	Irrigatorschlauch, 1906 angekauft	40,29	0,80	—	—	hoch	wenig haltbar
13	Irrigatorschlauch, 1906 angekauft.	63,37	1,20	20	34	gerade ausvulkanisiert	nur beschränkt haltbar
14	Irrigatorschlauch, schwarz gefärbt, enthält 9,34 % Asche (ohne Antimon und Blei).	33,44	—	—	—	hoch	wenig haltbar
15	Drain, mittel, 1 m, Anfang 1906 bezogen.	46,07	0,53	22	48	"	wenig haltbar (war nach kurzer Zeit verdorben)
16	Drain, mittel, 1906 bezogen.	49,8	0,53	20	40	gerade ausvulkanisiert	nur beschränkt haltbar
17	Drain, stark, 1906 bezogen.	42,58	0,69	12	28	niedrig	einige Jahre haltbar
18	Drain, stark, 1906 geliefert.	40,63	0,69	—	—	"	"
19	Gummibinde nach Martin, 1906 bezogen.	53,25	3,50	28	52	gerade ausvulkanisiert	"
20	Gummibinde nach Martin.	50,15	3,50	28	56	"	"

Laufende No.	Bezeichnung des Gegenstandes	Reinkautschuk in %	Preise			Der vulkanisationsgrad war	Urteil über Haltbarkeit
			für ein Stück M	für 1 kg M	für 1 kg Reinkautschuk M		
21	Echt Martinsche Gummibinde heiß vulkanisiert, 1906 angekauft.	81,77	15,50	96,80	etwas über 100 (da für die Vulkanisation noch eine Korrektion vorgenommen werden muß.	—	—
22	Para-Platte mit 83,25% Reinkautschuk, selbt vulkanisiert.	82,11 wiedergefund.	—	—	—	—	—
23	Platte mit 51,67% Reinkautschuk, selbst aus vulkanisiert.	50,36 wiedergefund.	—	—	—	—	—
24	Gummi eines Augentropfglases.	49,66	—	—	—	—	—
25	Gummi einer elastischen Binde, der Gummi war heiß vulkanisiert.	81,6	—	—	—	—	—
26	Luftkissen-Gummi.	23,50	—	—	—	—	—
27	Luftkissen 1906 angekauft, mit 32,92% Asche.	49,11	—	—	—	niedrig	lange haltbar

gatorschlauch hatte dagegen nur 42,5% Reinkautschuk und gab nur wenig weißen Tetrabromkautschuk. Es gibt diese Prüfung also auch den Hinweis, für unsere Gummiwaren, die erst nach langer Lagerung in Gebrauch genommen werden, neben viel Reinkautschuk geringe Vulkanisation zu fordern, d. h. bei Einwirkung der Bromierungsflüssigkeit muß weißer Tetrabromkautschuk neben gelblichem Bromschwefelkautschuk gebildet werden. Daß die Folgerungen der vorstehenden Prüfungen richtig sind, bestätigen alle Beobachtungen, die im letzten Jahre im Hauptsanitätsdepot gemacht wurden. Bei Beginn dieses Jahres wurde z. B. eine Probe mittlerer Drain, der einer neuen Lieferung für das Sanitätsdepot des Gardekorps entnommen war, chemisch untersucht. Es wurden gefunden 46,07% Reinkautschuk. Die Vulkanisation war hoch, weißer Tetrabromkautschuk bildete sich nicht nach sechsstündiger Einwirkung. Das Urteil über die Haltbarkeit dieser Probe mußte deshalb sein: Nur kurze Zeit haltbar. Im Juli desselben Jahres war der mittlere Drain schon vollständig unbrauchbar, obwohl äußerlich bei der Abnahme ein Grund zur Beanstandung nicht vorlag.

Eine größere Menge von 1904 beschafften Irrigatorschläuchen war nach zwei Jahren mit wenigen Ausnahmen verdorben, aber auch diese wenigen Ausnahmen zeigten hohe Vulkanisation. Ihr Reinkautschukgehalt betrug 40,29%.

In der vorstehenden Uebersicht ist das Ergebnis einiger Untersuchungen, die in den beiden letzten Jahren im Hauptsanitätsdepot an Gummigegenständen vorgenommen wurden, zusammengestellt. Es sind nicht nur die chemischen Ergebnisse in der Uebersicht aufgeführt, sondern auch die Preise, welche für die betreffenden Handelssorten gezahlt worden sind; in einer besonderen Spalte ist auch die Summe angegeben, mit der 1 kg Reinkautschuk in der betreffenden Ware bezahlt wurde.

Die Uebersicht gestattet mancherlei Schlüsse.

Sie zeigt 1., daß die Irrigatorschläuche, die Drains und die elastischen Schläuche meistens größere Mengen Nichtkautschuk enthalten, ja daß von diesen Gegenständen Waren aus Reinkautschuk kaum noch im Handel vorkommen;

2. daß die Vulkanisation bei einer ganzen Reihe von Handelspräparaten zu hoch ist;

3. daß der Käufer in den Gummisachen mit geringerem Kautschukgehalt übervorteilt wird. So wird in den elastischen Schläuchen (No. 4 und 6 der Uebersicht) 1 kg Reinkautschuk mit 48 Mark bezahlt, während in manchen anderen Produkten der für Reinkautschuk gezahlte Preis viel niedriger liegt und mit dem Tagespreise von Rohkautschuk besser in Einklang zu bringen ist. Der Preis bewegt sich in den letzten beiden Jahren zwischen 12—15 Mark für 1 kg Reinkautschuk, wenn man annimmt, daß Parakautschuk durchschnittlich 90 % Reinkautschuk enthält. Auf Grund der immerhin noch geringen Anzahl von Analysen schon für alle Waren Abnahmebedingungen aufzustellen, wird nicht angängig sein, weil es sich nicht um zahlreiche Bezugsquellen handelt.

Es wird sich empfehlen, in allen Untersuchungsstellen nach dem beschriebenen Verfahren möglichst zahlreiche Proben untersuchen zu lassen und auf Grund der Ergebnisse dann die Bedingungen festzustellen. Es kann aber vorläufig aus der Uebersicht schon entnommen werden, daß die Irrigatorschläuche, Drains und elastischen Schläuche bei unserm jetzigen Höchstpreise mindestens 60 % Reinkautschuk enthalten müssen.

Es soll auch nicht verkannt werden, daß auf die Haltbarkeit von Gummiwaren noch andere Vorgänge Einfluß haben; diese sind jedoch noch zu wenig bekannt, die Ansichten darüber in der Literatur widersprechen sich noch zu sehr. Der Gehalt an Reinkautschuk und der Vulkanisationsgrad werden jedoch immer die wichtigsten Anhaltspunkte bleiben. Es kann schon heute mit ziemlicher Sicherheit behauptet werden, daß die chemische Untersuchung unserer Gummi-

gegenstände nach den beschriebenen Gesichtspunkten bewirken wird, daß Klagen über frühzeitiges Verderben seltener werden, und daß die Haltbarkeit der Gummigegenstände auf die doppelte und dreifache Zeit steigen wird.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß das Bromverfahren auch auf warm vulkanisierte Kautschukpräparate ausdehnbar ist, solange sie kein Schwefelantimon und kein Blei enthalten. Nur muß hierbei der Fehler, der durch den Vulkanisationsschwefel entsteht, erst genau festgestellt werden. Bei einer Vernachlässigung desselben wie bei den kalt vulkanisierten Präparaten würden zu große Fehler entstehen. Es sind weitere Versuche, den gebundenen Schwefel in warm vulkanisierten Präparaten zu bestimmen, in die Wege geleitet.

Daß aber die chemische Untersuchung auch bei den warm vulkanisierten Waren lohnenden Erfolg verspricht, zeigen die in der Uebersicht zuletzt aufgeführten Untersuchungsergebnisse von Luftkissen = Handelsproben.

(Eingegangen Januar 1907.)

Druck von L. Schumacher in Berlin N. 24.